

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude des mécanismes de formation et des
structures des revêtements d'aluminiures
sur les alliages de niobium.**

DEUXIÈME THÈSE

Propriétés mécaniques des aluminiures.

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Appliquées

par

Georges SLAMA

Ingénieur Civil des Mines

Soutenues le 27 Novembre 1969, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Doyen J. AUBRY *Président*

Monsieur le Professeur P. LACOMBE. *Invité*

Messieurs les Professeurs R. FAIVRE

G. CHAMPIER

A. VIGNES

} *Examineurs*

1 9 6 9

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0019

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude des mécanismes de formation et des
structures des revêtements d'aluminiures
sur les alliages de niobium.**

DEUXIÈME THÈSE

Propriétés mécaniques des aluminiures.

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Appliquées

par

Georges SLAMA

Ingénieur Civil des Mines

Soutenues le 27 Novembre 1969, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Doyen J. AUBRY	<i>Président</i>
Monsieur le Professeur P. LACOMBE. . . .	<i>Invité</i>
Messieurs les Professeurs R. FAIVRE	} <i>Examineurs</i>
G. CHAMPIER	
A. VIGNES	



ANNEE SCOLAIRE 1969 - 1970

=====

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens Honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs Honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaîtres de Conférences Honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Melle MATHIEUProfesseurs

MM. ROUBAULT	Géologie	NEEL	Chimie Organique Indus.
VEILLET	Biologie Animale	GAYET	Physiologie
BARRIOL	Chimie Théorique	HADNI	Physique
BIZETTE	Physique	* BASTICK	Chimie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOR	Pédologie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	GARNIER	Agronomie
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMAR	Calcul différentiel & Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* DAVOINE	Physique (E.N.S.M.I.M.)
HEROLD	Chimie Minérale Indus.	HORN	Physique (1er Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* ROCCI	Géologie
* MALAPRADE	Chimie	* Mme LUMER	Mathématiques
MANGENOT	Botanique	DELPUECH	Chimie Physique

N	Chimie Biologique
N	Mécanique Appliquée
N	Analyse Supérieure
N	Méthodes Mathématiques de la Physique
N	Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

Professeurs sans chaire

Mme	BASTICK	Chimie P.C. Epinal	MM.	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (E.N.S.I.C.)
MM.	GUDEFIN	Physique		BLAZY	Minéralogie Appliquée (E.N.S.G.)
	VUILLAUME	Psychophysiologie		JANOT	Physique P.C. Epinal
	FRENTZ	Biologie Animale		CACHAN	Entomologie Appliquée (E.N.S.A.)
	MARI	Chimie (I.S.I.N.)		JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles
	AUROUZE	Géologie		MAINARD	Physique M.P.
	DEVOT	Physique du Solide		MARTIN	Chimie P.C.
	FLECHON	Physique P.C.		PAULMIER	Mécanique Expérimentale
Melle	HUET	Mathématiques C.B.G.		PROTAS	Minéralogie
MM.	VIGNES	Métallurgie			
	JURAIN	Géologie C.B.G.			

Maîtres de Conférences

MM.	JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	MM.	GERL	Physique (E.N.S.E.M.)
	RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)		ROQUES	Chimie Minérale
	VILLERMAUX	Génie Chimique		FERRIER	Mathématiques
	METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)		GILORMINI	Mécanique (I.S.I.N.)
	PAIR	Mathématiques Appliquées		N.....	Mécanique des Fluides (I.S.I.N.)
	BAUMANN	Physique 1er Cycle		N.....	Mathématiques
	DURAND	Physique		N.....	Mathématiques P.C.
	GRANGE	Physique (I.S.I.N.)		N.....	Mathématiques C.B.G.
	DEPAIX	Probabilités et Statistiques		N.....	Physiologie Animale
	BAVEREZ	Chimie (E.N.S.I.C.)		N.....	Mathématiques M.P.
	CHAMBON	Exploitation Minière (Mines)		N.....	Chimie Organique
	HUSSON	Physique (E.N.S.E.M.)		N.....	Chimie (E.N.S.I.C.)
	WEISSLINGER	Physique		N.....	Mathématiques

Chargés d'Enseignements

MM.	AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT RUYER - WEBER
-----	---

A mes Parents

A Monsieur le Professeur A. VIGNES

En témoignage de ma reconnaissance

AVANT - PROPOS

-000-

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Génie Métallurgique de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur A. VIGNES.

Nous pensons avoir à l'égard de notre Maître une bien grande dette. Nous avons été très sensible à l'intérêt constant qu'il nous a témoigné et à son souci de nous faire acquérir des méthodes de travail efficaces. Qu'il trouve ici l'expression de notre respectueux attachement et de notre très vive reconnaissance pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir.

Nous remercions Monsieur le Doyen AUBRY de l'honneur qu'il nous fait en présidant notre jury. Il poursuit ainsi les discussions très enrichissantes que nous avons eues avec les Membres de son Laboratoire et tout spécialement avec Messieurs ROQUES et DUVAL.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur LACOMBE qui a accepté de nous parrainer au Centre National de la Recherche Scientifique et de faire partie de ce jury.

Monsieur le Professeur FAIVRE et Monsieur le Professeur CHAMPIER, qui nous ont toujours témoigné beaucoup de bienveillance et fait profiter de l'expérience et des moyens de leurs Laboratoires, ont bien voulu participer à notre jury. Nous les en remercions vivement.

Nous sommes particulièrement reconnaissant à Monsieur PICHOR, Ingénieur à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques, de l'aide généreuse qu'il nous a apportée en nous faisant bénéficier de sa grande expérience. Les conseils et les micrographies de Madame BUCKLE (O.N.E.R.A.) nous ont aussi beaucoup aidé.

Nous exprimons nos remerciements à Monsieur le Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle que nous avons reçue au cours de la présente recherche.

Nous tenons enfin à témoigner notre vive sympathie à tout le personnel du Laboratoire qui nous a beaucoup assisté et notamment à Madame LEHMANN et Monsieur BERNARD.

TABLE des MATIERES

-o0o-

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : LE SYSTEME NIOBIUM-ALUMINIUM</u>	4
I-1. Bibliographie	4
I-2. Méthodes d'examen des aluminures et résultats.....	6
I-3. Conclusion	9
<u>CHAPITRE II : PROCEDES DE FORMATION DES REVETEMENTS</u>	11
II-1. Principe du trempage	11
II-2. Dispositif expérimental du trempage	12
II-3. Principe de la cémentation activée	13
II-4. Mise en oeuvre expérimentale de la cémentation activée ...	14
II-5. Matériaux utilisés	15
<u>CHAPITRE III : REVETEMENTS FORMES PAR CEMENTATION ACTIVEE</u>	16
III-1. Cémentation de niobium	16
III-1.1. Revêtements obtenus aux basses températures .	16
III-1.2. Revêtements obtenus aux températures supérieures ou égale à 1000°C	24
III-1.3. Influence de la réactivité du ciment	28
III-2. Interprétation des résultats	30
III-2.1. Modes de relaxation des contraintes	30

III-2.2. Structures des couches obtenues aux basses températures sur des plaquettes de niobium recristallisé	32
III-2.3. Structures des couches obtenues aux basses températures sur des plaquettes de niobium écroui	36
III-2.4. Structures des couches obtenues à haute température - Niobium recristallisé - Niobium écroui	38
III-2.5. Distinction entre les structures à grains basaltiques et à grains en aiguilles	38
III-3. Cémentation d'alliages de niobium	39
III-3.1. Alliages niobium-tungstène	39
III-3.2. Alliages niobium-titane	42
III-3.3. Discussion des résultats	43
III-4. Conclusion	47
CHAPITRE IV : TREMPAGE DE NIOBIUM DANS L'ALUMINIUM	48
IV-1. Résultats des expériences de trempage au-dessous de la température critique de 1200°C	48
IV-1.1. Plaquettes de niobium écroui	48
IV-1.2. Plaquettes de niobium recristallisé	51
IV-2. Résultats des expériences de trempage réalisées au-dessus de la température critique	53
IV-2.1. Trempages de courtes durées	53
IV-2.2. Trempages de durée supérieure à 1 heure	53
IV-3. Interprétation des résultats	57
IV-3.1. Existence d'une température critique	57
IV-3.2. Trempages réalisés au-dessous de la température critique	58
IV-3.3. Trempages réalisés à des températures supérieures à la température critique	59

IV-4. Trempage de plaques de titane dans l'aluminium liquide	60
IV-4.1. Etat de la question	60
IV-4.2. Trempage de titane à haute température	60
IV-5. Remarque sur le procédé de trempage généralement utilisé	62
 <u>CHAPITRE V : TREMPAGES DE NIOBIUM DANS DES BAINS D'ALUMINIUM ALLIE</u> <u>TREMPAGES D'ALLIAGES DE NIOBIUM</u>	66
V-1. Additions au bain d'aluminium	
V-1.1. Additions de chrome, titane, molybdène	66
V-1.2. Additions de silicium	71
V-2. Trempages d'alliages binaires de niobium	77
V-2.1. Description des différentes structures obtenues .	78
V-2.2. Cinétique de croissance des couches adhérentes ..	85
V-2.3. Interprétation des résultats	85
 <u>CHAPITRE VI : DIFFUSION DANS LES ALUMINIURES DE NIOBIUM</u>	93
VI-1. Introduction	93
VI-2. Paramètres cinétiques de croissance des couches d'aluminiures.	93
VI-2.1. Cinétique de croissance des couches pendant le trempage et la cémentation en régime diffu- sionnel à 1000, 1100 et 1200°C	93
VI-2.2. Cinétique de croissance des aluminiures Nb ₂ Al et Nb ₃ Al en l'absence d'aluminium	94
VI-3. Calcul des paramètres de diffusion dans les couches d'aluminiures	97
VI-3.1. Calcul des paramètres de diffusion dans les diffé- rentes phases (coefficients de diffusion supposés constants).....	99

VI-3.2. Détermination des coefficients de diffusion par la méthode de Matano	104
VI-4. Mécanismes de diffusion dans les aluminures de niobium	105
VI-5. Conclusion	107
CONCLUSION	110
BIBLIOGRAPHIE	113

0 0

0

INTRODUCTION

-oOo-

L'utilisation d'alliages possédant une bonne résistance mécanique aux températures supérieures à 1000°C permettrait à l'industrie aéronautique et spatiale de faire encore des progrès importants. A ces températures en effet, les superalliages à base de nickel ou de cobalt deviennent insuffisants. Les quatre métaux réfractaires niobium, tantale, molybdène et tungstène paraissent les plus adéquats comme métaux de base d'alliages utilisables dans ce domaine de températures. De nombreuses études ont permis de développer une large gamme d'alliages de ces métaux [1] qui possèdent des caractéristiques mécaniques élevées à haute température. Si l'on considère [2] les variations en fonction de la température de la charge de rupture rapportée à la densité des quatre classes d'alliages, on constate la supériorité des alliages à base de molybdène et niobium jusqu'à 1400°C puis celle des alliages de tantale et tungstène au-delà de cette température.

Les alliages de niobium comparés aux alliages de molybdène présentent une meilleure facilité de transformation et de mise en oeuvre mais c'est surtout leur résistance à l'oxydation qui les rend en général plus intéressants. En effet, à haute température, le molybdène subit une oxydation très violente car les oxydes formés sont volatils dès 500-600°C, tandis que le niobium subit une oxydation moins catastrophique car les oxydes formés restent solides jusque vers 1500°C. Néanmoins, ces oxydes de niobium sont poreux et se laissent traverser par l'oxygène ; la consommation du métal qui en résulte est telle que l'emploi à haute température d'alliages de niobium est impossible en atmosphère oxydante. L'amélioration de la résistance à l'oxydation apportée par certaines additions reste insuffisante.

Les alliages de niobium ne seront donc utilisables en atmosphère oxydante que si des revêtements protecteurs efficaces et fiables qui empêchent tout contact entre l'atmosphère et le métal sont mis au point. Ceci explique le nombre très important d'études entreprises au cours des dernières années sur les revêtements protecteurs. Plusieurs revues des différents procédés de revêtements et de leurs performances ont été faites [3] [4] [5] [6] [7].

Les procédés de revêtement sont très nombreux. Quelquefois même plusieurs procédés sont appliqués successivement pour produire un revêtement complexe. Si l'on excepte les projections au chalumeau à arc d'oxydes (alumine) ou le placage par colaminage qui sont des procédés peu employés pour former des revêtements sur le niobium, les autres procédés consistent à apporter un ou plusieurs métaux à la surface de la pièce à revêtir puis à les faire diffuser dans le niobium. Le plus souvent il se forme alors des composés intermétalliques qui protègent le substrat de l'oxydation. L'apport de métaux à la surface de la pièce peut se faire par :

- métallisation sous vide (vacuum deposition),
- cémentation gazeuse (gaseous deposition ou vapor plating),
- dépôt de bouillies (slurry coating),
- électrolyse en milieu aqueux ou dans des sels fondus,
- électrophorèse,
- cémentation activée (pack cementation),
- trempage dans un bain métallique (hot dipping).

Le recuit de diffusion est réalisé soit en même temps que le dépôt des métaux si la température de celui-ci est suffisante soit après le dépôt. Les métaux déposés les plus utilisés sont l'aluminium ou le silicium qui réagissent avec le niobium pour donner des composés intermétalliques. Lors de l'oxydation de ces composés, il se forme en surface une couche d'alumine ou de silice qui ralentit considérablement l'oxydation du revêtement. Des additions d'autres métaux à l'aluminium ou au silicium peuvent améliorer les propriétés protectrices des aluminures ou des siliciures.

La plupart des études sur les revêtements protecteurs ont justement consisté à faire des additions de différents éléments aux revêtements, puis à tester leurs performances (durée de vie) au cours de divers traitements en atmosphère oxydante. Cette méthode d'approche empirique a certes permis des améliorations intéressantes des résistances à l'oxydation mais paradoxalement, malgré le grand nombre d'études réalisées, les mécanismes de formation des revêtements et les paramètres qui déterminent les structures, et par conséquent les propriétés protectrices des revêtements, sont très mal connus. La situation est d'ailleurs identique en ce qui concerne les mécanismes de dégradation des revêtements. En fait, les études fondamentales sur les revêtements protecteurs restent l'exception. On peut cependant signaler les travaux réalisés et en cours au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Nancy sur la siliciuration du molybdène et du niobium et ceux effectués, avec une optique un peu différente, à l'ONERA sur la siliciuration du molybdène et l'aluminisation du niobium.

La nécessité d'études fondamentales est pourtant ressentie par la plupart des spécialistes, ainsi Krier [3] dans la conclusion d'une revue des études portant sur les revêtements protecteurs dit : "It is believed that the empirical approach to the over-all problem is rapidly reaching the point of diminishing returns ..."

Le but essentiel du travail effectué consistait en l'étude des mécanismes de formation et des structures correspondantes des couches d'aluminures déposées à la surface du niobium et de ses alliages. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique qui comprend également l'étude du procédé de revêtement par bouillies (slurry coating) et des mécanismes de dégradation des revêtements. Ces deux études sont actuellement en cours au Laboratoire.

* Nous pensons que l'approche empirique du problème global (des revêtements) atteint rapidement le niveau à partir duquel son rendement décroît.

Le système niobium-aluminium est assez bien connu et nous avons pu confirmer ou préciser les résultats de la littérature (Chapitre I). Deux procédés de dépôt ont pu être mis en oeuvre : la cémentation activée et le trempage dans l'aluminium liquide (Chapitre II). Les températures de dépôt étant assez élevées, le recuit de diffusion est simultané au dépôt lui-même.

Les cinétiques de croissance et les structures des couches obtenues par cémentation activée (Chapitre III) présentent de nombreuses similitudes avec celles qui ont été obtenues par différents auteurs lors de la formation de couches d'oxydes à la surface des métaux ou de couches de siliciures sur le molybdène. Les résultats obtenus par trempage de niobium pur dans l'aluminium (Chapitre IV) ou dans l'aluminium allié (Chapitre V) et ceux obtenus par trempage d'alliages binaires (Chapitre V) de niobium dans l'aluminium montrent que les mécanismes fondamentaux qui déterminent ces structures des couches formées sont les mêmes pour les deux procédés utilisés malgré des différences de structures observées dans certains cas. Enfin, des mesures de cinétique de croissance de couches d'aluminiures formées par trempage ou cémentation, il nous a été possible de déduire les paramètres de la diffusion dans les aluminiures de niobium (Chapitre VI).

CHAPITRE I

LE SYSTEME NIOBIUM-ALUMINIUM

-oOo-

I-1. BIBLIOGRAPHIE

La plupart des études citées par Elliott [8] et Shunk [9], et l'étude la plus récente [10] prévoient l'existence de trois composés intermétalliques dans le système niobium-aluminium : NbAl_3 , Nb_2Al et Nb_3Al . Sur la figure I-1 est reproduit le diagramme proposé par Shunk [9].

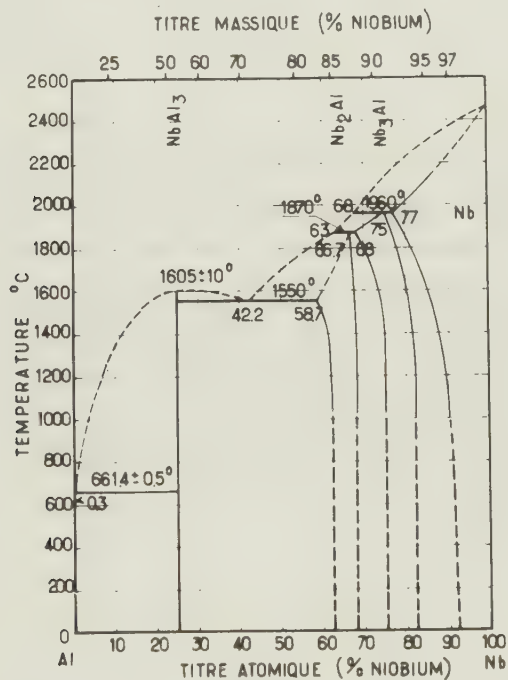


FIG. I-1

Diagramme du système Nb-Al proposé par Shunk [9]

Richards [11], cependant, a observé deux autres phases existant seulement à haute température, la première correspondrait à la formule Nb_5Al (16,7 % at Al) et la seconde à Nb_5Al_2 (28,8 % at Al). En général, un domaine de phase de quelques unités pour cent est attribué aux composés Nb_2Al et Nb_3Al qui sont formés péritectiquement à 1870 et 1960°C environ. Certains auteurs toutefois (cf. [8] et [9]) ont fait des constatations divergentes. La fusion congruente du composé $NbAl_3$ est bien établie, la température de fusion se situe entre 1600 et 1750°C selon les auteurs. Le domaine de phase de ce composé est faible, Lundin et Yamamoto [10], Richards [11] n'ont pas pu le mettre en évidence, Nedumov et Rabezova [12] l'ont cependant décelé.

A l'exception d'Arjany et Volkova [13] qui ont observé une structure cubique pour le composé $NbAl_3$ ($a = 3,753 \text{ \AA}$), la plupart des auteurs donnent les structures suivantes pour les aluminures de niobium [14] :

$NbAl_3$: structure tétragonale du type DO_{22} ($TiAl_3$) groupe spatial $14/mmm$
 $a = 3,845 \text{ \AA}$ $c = 8,601 \text{ \AA}$

Nb_2Al : structure tétragonale du type phase σ groupe spatial $P4_2/mnm$
 $a = 9,943 \text{ \AA}$ $c = 5,186 \text{ \AA}$

Nb_3Al : structure cubique du type $A15$ ($\beta.W$) groupe spatial $Pm\bar{3}n$
 $a = 5,187 \text{ \AA}$

Les caractéristiques physiques et mécaniques des aluminures sont mal connues. Lundin et Yamamoto [10] ont mesuré les masses spécifiques des aluminures :

Nb_3Al 7,34 à 7,59 g/cm³ ; Nb_2Al 6,64 à 6,83 g/cm³ ; $NbAl_3$ 4,62 g/cm³.

Pearson [14] donne 4,52 g/cm³ pour $NbAl_3$ et 6,87 g/cm³ pour Nb_2Al .

Les valeurs des duretés Vickers sous une charge de 10 kg mesurées par Lundin et Yamamoto [10] sont de l'ordre de 780 kg/mm² pour Nb_3Al , 850 kg/mm² pour Nb_2Al et 450 kg/mm² pour $NbAl_3$. Les valeurs obtenues par Nedumov et Rabezova [12] pour une charge non précisée sont de 790-800 kg/mm² pour Nb_3Al , 850-870 kg/mm² pour Nb_2Al et 490-510 kg/mm² pour $NbAl_3$. La valeur de la dureté de $NbAl_3$ sous une charge de 2,5 kg obtenue par Judkins et Sama [15] est de 460 kg/mm². Ces auteurs ont également déterminé le coefficient de dilatation linéaire du composé $NbAl_3$ entre 24 et 1065°C : $10,5 \times 10^{-6}/^\circ C$ * et la charge de rupture à 1260°C (2300°F) : 20000 PSI (14 kg/mm²).

* Le coefficient de dilatation du niobium entre 18 et 900°C est de $7,95 \times 10^{-6}/^\circ C$ [15]

I-2. METHODES D'EXAMEN DES ALUMINIURES ET RESULTATS

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'étude des aluminures obtenus à la surface des plaquettes de niobium : métallographie, mesures de microdureté, rayons X, microanalyseur à sonde électronique (microsonde), microscope à balayage.

Métallographie :

Les échantillons sont sectionnés. Ils sont polis aux papiers abrasifs et ensuite par frottement électrolytique [16] à l'aide de l'appareil Relapol-Struers. Le principal avantage de cette technique est d'éviter le relief provoqué, avec un polissage diamant, par la grande différence de dureté qui existe entre les composés intermétalliques très durs du revêtement et le métal du substrat.

Le composé NbAl_3 s'observe facilement car il est polarisable. Les composés Nb_2Al et Nb_3Al ne sont pas polarisables. Pour les observer, on peut colorer les différentes phases en réglant les conditions du polissage au Relapol. Ceci toutefois n'est praticable que si les couches de Nb_2Al et Nb_3Al sont assez épaisses : lorsque ce n'est pas le cas, il vaut mieux utiliser une attaque chimique dans un mélange dont les proportions en volume sont [11] : H_2O 43 %, HF 25 %, H_2SO_4 20 %, HNO_3 12 %.

Mesures de microdureté :

L'appareil utilisé est un microduromètre Zeiss Jena qui s'adapte sur le banc métallographique Néophot Zeiss. Les empreintes sont faites directement sur la surface polie au Relapol. Nous avons en effet vérifié en polissant électrolytiquement quelques échantillons ou en les attaquant chimiquement que nos conditions de polissage au Relapol n'entraînent pas d'écrouissage superficiel.

Sous une charge de 40 g, nous avons obtenu une dureté de 1450 - 1580 kg/mm^2 pour Nb_2Al et 1000 - 1080 kg/mm^2 pour NbAl_3 . Ces valeurs sont très différentes de celles proposées par les auteurs cités plus haut car les charges appliquées ne sont pas comparables.

Rayons X :

Les études aux rayons X ont confirmé la structure et les paramètres des composés NbAl_3 et Nb_2Al donnés par Pearson [14].

Analyses à l'aide du microanalyseur à sonde électronique de Castaing :

Avant d'être examinés à la microsonde, les échantillons qui ont subi un polissage à l'aide du Relapol sont polis à nouveau au diamant pour enlever toute trace d'attaque chimique.

La microsonde a été utilisée pour :

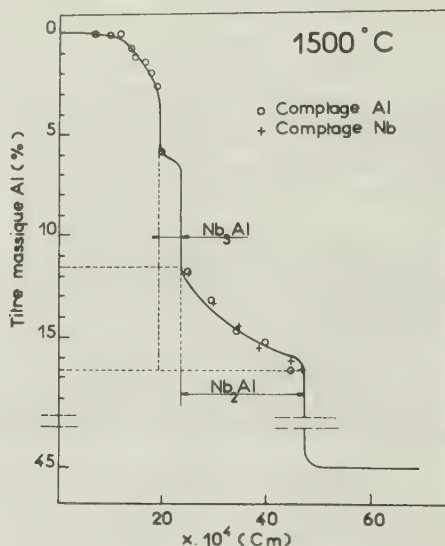
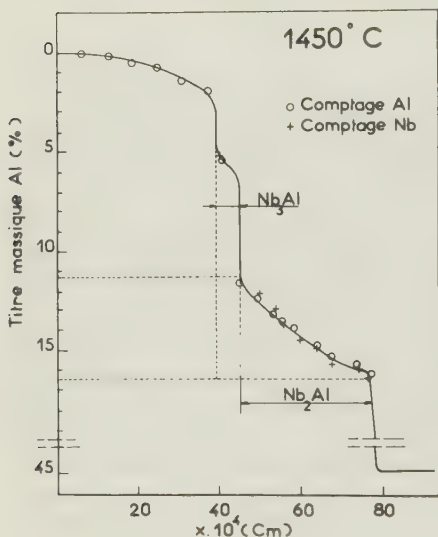
- contrôler certaines des valeurs des limites de phases du système niobium-aluminium données par les études antérieures,
- étudier la distribution des différents éléments, niobium, aluminium, éléments d'alliages dans le substrat de niobium et dans les différentes couches d'aluminures,

- tracer les courbes de distribution des différents éléments en fonction de la distance dans chaque couche d'aluminium et dans le substrat afin de déterminer les paramètres de la diffusion dans ces composés (Chapitre VI).

Les images réalisées par balayage X à l'aide de la microsonde M.S. 46 de CAMECA permettent de bien visualiser la distribution des différents éléments. Nous en présenterons quelques unes dans les chapitres suivants.

Pour tracer les courbes concentration/distance, nous avons opéré par la méthode classique qui consiste à comparer les intensités d'une raie caractéristique, émise sous les mêmes conditions de bombardement électronique, par l'échantillon à analyser et par un témoin pur. Les mesures brutes sont corrigées en utilisant les relations de Castaing (Philibert [17]).

A l'aide des courbes concentration/distance (Figures I-2 et I-3) dans les couches d'aluminium formées à 1450°C et 1500°C, les limites de phase de Nb_2Al ont pu être ainsi déterminées. A 1450°C, le domaine de phase de Nb_2Al se situe entre 11,3 et 16,4 % d'aluminium (en titre massique) et à 1500°C entre 11,6 et 16,6 % d'aluminium. L'accord est très bon avec les valeurs correspondantes obtenues par Lundin et Yamamoto [10] 12 - 15,7 % (Al) et 12 - 16,2 % (Al).



COURBES CONCENTRATION-DISTANCE

FIG. I-2 : Couple Nb/ $NbAl_3$ recuit 7 h 10 à 1450°C

FIG. I-3 : Couple Nb/ $NbAl_3$ recuit 3 h 40 à 1500°C

Pour Nb_3Al , la faible épaisseur des couches obtenues n'a pas permis de déterminer les limites du domaine de phase, mais l'ordre de grandeur du titre massique d'aluminium de 6 % environ n'est pas en contradiction avec les résultats de Lundin et Yamamoto.

Il y a bon accord également entre les valeurs des limites de solubilité de l'aluminium dans le niobium obtenues 3 - 4 % (Al) à 1450°C et 4 - 5 % (Al) à 1500°C et celles de Lundinet Yamamoto 3,7 % et 4,2 % (Al).

L'étude de la solubilité de l'aluminium dans le niobium et du domaine de phase des composés Nb_2Al et Nb_3Al n'a pu être faite à plus basse température car les épaisseurs des couches sont alors trop faibles.

Dans les couches de NbAl_3 , il n'a pas été possible par cette méthode de déterminer les courbes de distribution des éléments car le domaine d'existence de cette phase est trop faible. Nous avons donc utilisé une méthode différente pour mettre en évidence et évaluer le domaine de phase du composé NbAl_3 . Elle consiste à mesurer simultanément l'intensité des rayons X émis par la raie $\text{K}\alpha_1$ de l'aluminium et par la raie $\text{L}\alpha_1$ du niobium pendant que l'échantillon est déplacé très lentement parallèlement à l'interface Nb/NbAl_3 si bien que la zone balayée est à concentration constante. Le déplacement a pour but d'éviter la contamination de la plage et de diminuer l'influence des perturbations dues à des accidents de relief.

Les spectromètres utilisés sont le 3 (à cristal de quartz) et le 4 (à cristal de K.A.P.) du microanalyseur M.S. 46 de CAMECA. Ils sont situés du même côté par rapport à l'échantillon. La tension d'accélération du faisceau électronique utilisée est de 8 KV.

Pour déterminer le temps de comptage, une analyse préliminaire a été réalisée. Elle a consisté en une centaine de comptages de 100 et 300 s en aluminium et en niobium pendant le déplacement de l'échantillon parallèlement à l'interface. Ces comptages ont été faits sur une ligne située à 30 microns de l'interface dans la couche de composé NbAl_3 . Les rapports u/v des comptages d'aluminium à ceux de niobium diminués des bruits de fond ont subi une analyse statistique. La répartition de ces rapports est voisine d'une répartition normale. En utilisant le résultat que la moyenne d'un échantillon suit une loi de Student qui a pour moyenne et variance, les moyenne et variance estimées de la population considérée, il a été possible de définir un intervalle de confiance, avec un risque de 5 %, de 0,5 % pour le rapport u/v en effectuant 50 comptages de 100 s. Comme la différence maximum entre les rapports u/v est de 5 à 7 % de la valeur du rapport, c'est donc une incertitude de 20 % qui affecte le gradient de concentration obtenu. En fait l'incertitude est plus élevée car nous n'avons fait des comptages qu'à partir de 50 microns du bord externe du revêtement qui est légèrement perturbé par le polissage. Le gradient est donc évalué par extrapolation et l'incertitude peut être chiffrée à 50 %.

Des analyses de ce type ont été réalisées sur 4 échantillons obtenus à des températures différentes. Les résultats sont reportés dans le tableau I-1.

Tableau I-1

Domaine de phase du composé $NbAl_3$ mesuré sur des couches formées par trempage ou cémentation à différentes températures

Température du recuit °C	Durée du recuit h	Domaine de phase de $NbAl_3$ % massique
900	16	1,1
1100	16	1,4
1250	16	2,3
1400	8	1,1

Les courbes des figures (I-4 à I-7) donnent, à différentes températures, la variation du rapport $r = \frac{u}{v}$ en fonction de la distance x à l'interface.

Elles montrent que le composé $NbAl_3$ a un domaine d'existence qui varie peu entre 900 et 1400°C. Sa valeur en titre massique peut être estimée à $1,5 \% \pm 0,8$.

I-3. CONCLUSION

Les résultats obtenus sur le système niobium-aluminium et sur les structures des aluminures sont en bon accord avec la plupart des résultats antérieurs. En outre, nous avons mis au point une méthode d'analyse à l'aide du microanalyseur à sonde électronique qui a permis de mettre en évidence l'existence d'un faible domaine de phase pour le composé $NbAl_3$ et de l'évaluer.

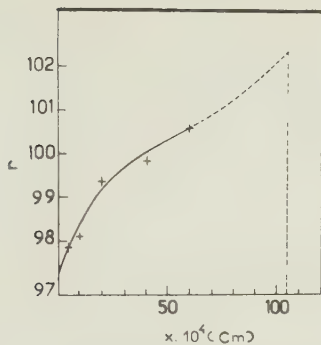


FIG. I-4 : Echantillon traité
16 heures à 900°C

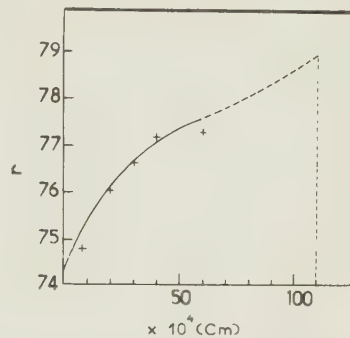


FIG. I-5 : Echantillon traité
16 heures à 1100°C

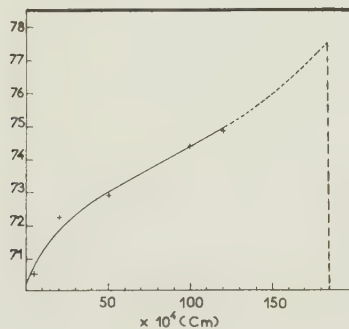


FIG. I-6 : Echantillon traité
16 heures à 1250°C

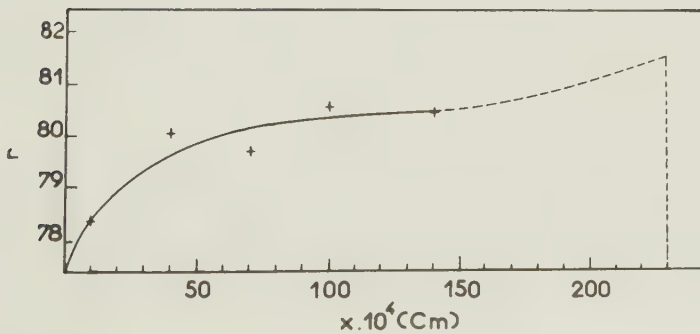


FIG. I-7 : Echantillon traité 8 heures à 1400°C

CHAPITRE II

PROCEDES DE FORMATION DES REVETEMENTS

-oOo-

Le trempage et la cémentation activée ont été utilisés pour former des revêtements à base d'aluminures sur le niobium et ses alliages. Ces deux procédés ont été choisis pour leur facilité de mise en oeuvre et leur complémentarité. Nous verrons en effet que les revêtements formés par trempage sont obtenus à haute température (supérieure à 1200°C) alors que le procédé de cémentation permet d'opérer à des températures plus basses. Ce choix se justifie aussi par le fait que ces deux procédés sont couramment employés dans la pratique industrielle pour revêtir divers métaux et alliages.

II-1. PRINCIPE DU TREMPAGE

Le trempage est l'un des plus anciens procédés utilisés pour déposer des revêtements métalliques sur les métaux. Ceci est dû au fait que trois métaux à bas point de fusion ont des qualités protectrices intéressantes : l'étain, le zinc et l'aluminium. Dans un de ces métaux liquides, on trempe le métal à revêtir. En général, le métal à revêtir et le métal fondu réagissent pour donner un ou plusieurs composés intermétalliques. La réactivité du système formé par ces deux métaux est une variable importante et dans la pratique industrielle on fait au bain des additions dont certaines ont pour but de modifier cette réactivité. Lorsqu'on retire du bain l'échantillon, le revêtement obtenu est en général constitué de deux couches : une couche interne à base d'un ou plusieurs composés intermétalliques et une couche externe de métal du bain solidifié. Selon l'utilisation prévue de l'échantillon revêtu, les conditions de trempage seront telles que la couche interne ait la plus faible épaisseur compatible avec l'adhérence nécessaire (cas de la galvanisation) ou au contraire que la couche interne ait une certaine épaisseur, celle-ci assurant effectivement la protection. Dans ce dernier cas, la couche externe peut être éliminée quand le métal du bain est encore liquide, par frottement, soufflage d'air chaud et même centrifugation.

Des trempages de niobium ont été faits dans l'étain [18], [19], le zinc [20], [21] et dans l'aluminium [19], [22], [23]. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour les trempages dans le zinc et dans l'aluminium. Les revêtements par trempage dans le zinc sont formés à des températures variant entre 650 et 900°C. Le niobium est maintenu dans le bain pendant des durées variables qui peuvent atteindre 3 ou 4 heures. Après ce traitement, l'échantillon revêtu est recuit pendant 16 heures à 870°C (1600°F). Dans le procédé couramment utilisé de trempage dans l'aluminium, le

revêtement est aussi formé en deux stades. Le niobium est d'abord trempé dans un bain d'aluminium porté à une température de l'ordre de 1000°C , pendant des durées assez courtes (quelques minutes). L'échantillon est retiré du bain et recuit sous vide ou dans un mélange de poudres d'alumine, d'aluminium et d'activant pendant 1 heure à $1000-1100^{\circ}\text{C}$. En fait, la plupart des trempages ont été réalisés avec des additions au bain ou avec des alliages de niobium, ce qui donne des résultats nombreux et complexes. L'influence de l'addition de tel élément au bain ou au niobium sur la structure ou la cinétique de croissance du revêtement est rarement étudiée, jamais interprétée. En général, les échantillons obtenus sont simplement testés en oxydation.

II-2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DU TREMPAGE

Les trempages de plaquettes de niobium ont été effectués sous atmosphère d'argon dans de l'aluminium liquide saturé en niobium.

Le dispositif expérimental (Fig. II-1) comprend un four à résistance de crusilite qui permet d'atteindre 1400°C .

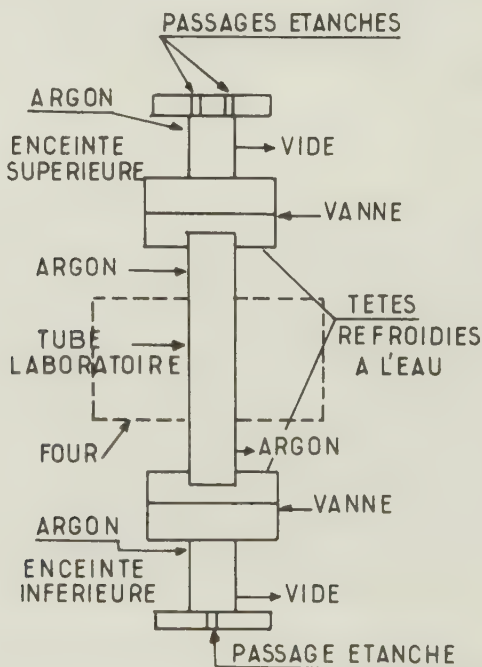


FIG. II-1

Schéma du dispositif expérimental

Le four est traversé par un tube laboratoire en mullite ou en alumine. A chaque extrémité du four, une tête refroidie à l'eau est fixée. Sur chaque tête, une vanne à tiroir permet d'isoler l'atmosphère du tube de la partie supérieure ou de la partie inférieure. Ces deux parties se composent chacune d'une enceinte sur laquelle est fixé un plateau qui comprend, pour la partie supérieure, deux passages étanches dans lesquels peuvent coulisser une gaine pour thermocouple et une tige support pour l'échantillon à tremper, et, pour la partie inférieure d'un passage étanche dans lequel peut coulisser une tige qui supporte un creuset en alumine contenant le bain où se fait le trempage.

Un groupe de pompage permet de faire le vide dans les différentes parties du montage où il est également possible d'établir une circulation d'argon purifié par passage sur du magnésium porté à 500°C.

Pour revêtir par trempage un échantillon, la suite des opérations consiste à faire le vide dans le tube laboratoire puis à y établir une circulation d'argon après l'avoir isolé des enceintes inférieure et supérieure. L'échantillon à revêtir, la gaine du thermocouple et le creuset sont alors mis en place, les deux premiers dans l'enceinte supérieure et le dernier dans l'enceinte inférieure. Dans ces deux enceintes, le vide est fait puis une circulation d'argon établie. Les trois parties du four sont alors mises en communication. L'échantillon et la gaine du thermocouple sont trempés dans le creuset qui a été monté dans la zone chaude du four.

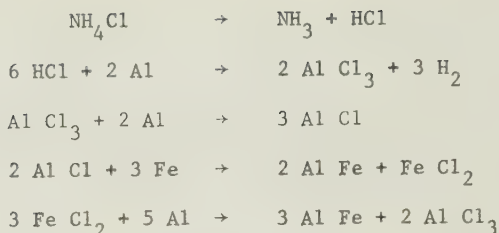
A la fin du trempage, l'échantillon et la gaine sont relevés, l'enceinte supérieure est isolée du reste du dispositif par fermeture de la vanne à tiroir. L'enceinte est ouverte et l'échantillon retiré. Il est alors possible d'introduire un autre échantillon et de le revêtir en utilisant le même bain.

II-3. PRINCIPE DE LA CEMENTATION ACTIVEE

Le procédé de cémentation activée (pack cementation) est très utilisé pour revêtir de nombreux métaux et alliages. Cette méthode, par exemple, a été étudiée et perfectionnée à l'ONERA [24] pour la chromisation ou la chromoluminisation des aciers inoxydables ou des superalliages réfractaires.

La pièce à revêtir est enfouie dans un mélange de poudres placé dans un récipient chauffé à la température de réaction et maintenu à cette température pendant la durée nécessaire à la formation du revêtement. Ce mélange est constitué de poudres des éléments à déposer (Cr, Al, Si) d'un matériau inerte à la température considérée (Al_2O_3 , SiO_2) qui empêche le frittage, et d'un agent activant généralement un halogénure. Ce dernier réagit avec l'élément à déposer et forme un composé volatil. Ce composé, par réaction avec le métal du substrat, libère le métal à déposer sur la pièce à revêtir. Avec NH_4Cl comme agent activant, le fer comme substrat et l'aluminium comme élément à déposer la suite des réactions est [7] :

* Ce traitement se fait parfois sans poudre inerte ou sous pression réduite.



L'hydrogène étant souvent nuisible aux caractéristiques mécaniques du substrat, un autre activant comme Al I_3 est parfois préféré. La suite des réactions est alors :



Comme pour le trempage, le plus souvent un composé intermétallique est formé à la surface du substrat à revêtir.

De nombreux revêtements du niobium ont été réalisés par ce procédé. Les revêtements à base de silicium [25] ont été les plus étudiés. Les Sociétés Américaines T.R.W. et Sylvania ont mis au point un revêtement contenant du chrome, titane, silicium [26] dont les propriétés sont intéressantes. Les études des revêtements à base d'aluminium réalisés par ce procédé sont moins nombreuses [27] ou difficilement exploitables [19], à cause de la complexité des traitements réalisés en plusieurs stades et du manque de données sur les structures obtenues.

II-4. MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE DE LA CEMENTATION ACTIVEE

Le même dispositif que pour le trempé a été utilisé (Fig. II-1). Un creuset à couvercle en alumine contenant le mélange de poudres et la plaquette de niobium à revêtir est introduit dans la partie inférieure du four dans laquelle on établit une circulation d'argon après avoir fait le vide. Le creuset est ensuite mis en place dans la zone chaude du four pendant la durée désirée. La circulation d'argon est maintenue pendant le traitement.

Le mélange de poudres est constitué de 90 g d'alumine, 10 g d'aluminium et 3 g d'activant. Pour les durées de traitement plus longues, un ciment plus riche en aluminium est utilisé pour éviter son épuisement, il contient 80 g d'alumine, 20 g d'aluminium et 3 g d'activant.

II-5. MATERIAUX UTILISES

Le niobium fourni sous forme de granulés qui ont subi une fusion au four à bombardement électronique contient environ 1000 ppm d'impuretés* (C : 25 ppm, N₂ : 63 ppm, Fe : 27 ppm, Si : 8 ppm, Al < 50 ppm, Ni < 10 ppm, Sn < 20 ppm, Ta : 210 ppm, Mo : 200 ppm, W : 465 ppm, Ti < 20 ppm, Zr < 65 ppm). Ces granulés sont refondus au four à bombardement électronique au Laboratoire et les boutons obtenus sont laminés et mis sous forme de tôles de 1 mm qui sont découpées en plaquettes de 1 × 2 cm. Après ce traitement, l'analyse des gaz inclus réalisée à l'ONERA [28] a donné :

$$\text{H}_2 : 2 \text{ ppm} \pm 1, \quad \text{N}_2 : 40 \text{ ppm} \pm 5, \quad \text{O}_2 : 280 \text{ ppm} \pm 15.$$

Avant d'être traitées par trempage ou cémentation, les plaquettes subissent une attaque dans un mélange d'acides.

L'aluminium (A 9) utilisé pour les bains a été fourni par l'Aluminium Français, son analyse donne 8 ppm d'impuretés (Cu : 2,5 ppm, Fe : 3,5 ppm, Si : 2 ppm).

L'aluminium en poudre utilisé pour la cémentation est moins pur et contient quelques pour cent d'impuretés.

* Analyse donnée par le fournisseur.

REVETEMENTS FORMES PAR CEMENTATION ACTIVEE

-oOo-

Au chapitre précédent, la mise en oeuvre expérimentale du procédé de dépôt par cémentation activée a été décrite. A toutes les températures de traitement par ce procédé, de 700 à 1200°C, une couche de composé NbAl_3 se forme à la surface d'une plaquette de niobium. Dans certains cas, une fine couche de composé Nb_2Al est visible entre le niobium et la couche de NbAl_3 . La formation de ces couches est un phénomène complexe, tout comme la formation des couches d'oxydes sur les métaux, ou de siliciures sur le molybdène [25] par exemple. Les structures et les cinétiques de croissance des couches d'aluminiures sont nettement différentes suivant la température et la durée du traitement, l'état structural du niobium, écroui ou recristallisé, la réactivité du ciment et la présence d'éléments d'addition dans le niobium. L'influence de chacun de ces paramètres a été étudiée.

III-1. CEMENTATION DE NIOBIUM

Des traitements de cémentation sur des plaquettes de niobium écroui à 90 % par laminage à froid ont été réalisés à 700°C (1, 2, 4, 16 h), à 800°C (1, 4, 9, 16 h), à 900°C (1/2, 1, 4, 9, 16 h), à 1000°C (1, 4, 9, 16 h), à 1100°C (1, 4, 9, 16 h) et à 1200°C (2, 4, 9 h).

Des plaquettes de niobium ont également subi, après laminage, un traitement de recristallisation de 4 heures à 2200°C, la taille des grains alors obtenus est de quelques millimètres ; des traitements de cémentation ont ensuite été réalisés à 700°C (1, 2 h), à 800°C (1, 4, 9, 16 h), à 900°C (1/2, 1, 4, 16 h) et à 1100°C (16 h).

Les structures des couches sont différentes suivant la température, la durée du traitement et l'état structural du niobium. Néanmoins, elles peuvent être classées en deux familles suivant la température.

III.1.1. Revêtements obtenus aux basses températures

Ils sont obtenus lors de tous les traitements à 700, 800 et 900°C.

1) Plaquettes recristallisées

Les revêtements sont constitués de zones de structure différant d'un point à un autre d'une même plaquette. Les figures III-1, III-2, III-3 représentent les différentes structures.

On observe :

- des zones constituées par des grains en aiguilles perpendiculaires à la surface de la plaquette (fig. III-1),

- des zones constituées de petits grains équiaxes (fig. III-2),

- des zones où, entre le substrat et une sous-couche de grains équiaxes, apparaît une sous-couche de grains en aiguilles (fig. III-3).

Il arrive fréquemment qu'une face de la plaquette soit recouverte en majeure partie de grains équiaxes alors que l'autre face est recouverte en majeure partie d'aiguilles. La partie externe des zones de grains équiaxes est constituée de grains nettement plus gros que ceux de la partie interne (fig. III-2). Dans les zones à aiguilles, le revêtement est parfois composé de deux couches (fig. III-4); La couche externe s'est décollée du substrat et sous elle, une nouvelle couche à aiguilles s'est formée.

Lorsque la couche présente une structure à aiguilles, pour des durées de traitement assez longues (9 h, 16 h), l'examen au microscope permet de déceler une très fine couche d'un composé autre que NbAl_3 , probablement du Nb_2Al , adjacente au métal. Dans les zones de grains équiaxes, il n'y a pas formation de cette couche interne de Nb_2Al .

REVETEMENTS REALISES SUR NIOBIUM RECRISTALLISE PAR CEMENTATION ACTIVEE

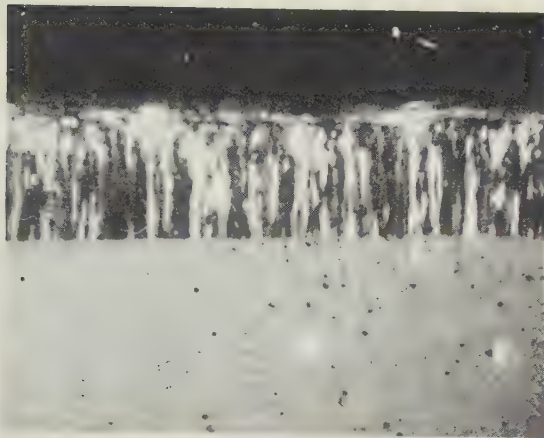


FIG. III-1 : Echantillon traité 1 h à 900°C
Couche à aiguilles
Lumière polarisée (900 ×)

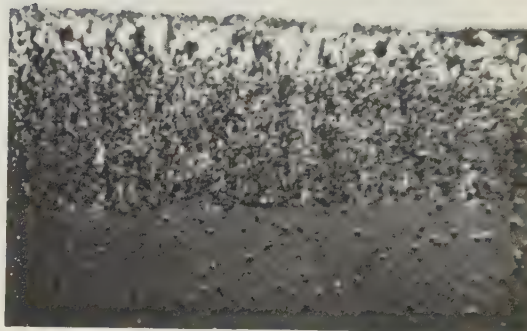


FIG. III-2 : Echantillon traité 4 h à 800°C
Couche équiaxe
Lumière polarisée (650 ×)



FIG. III-3 : Echantillon traité 16 h à 800°C
Sous-couche à aiguilles, sous-couche équiaxe
Lumière polarisée (650 ×)

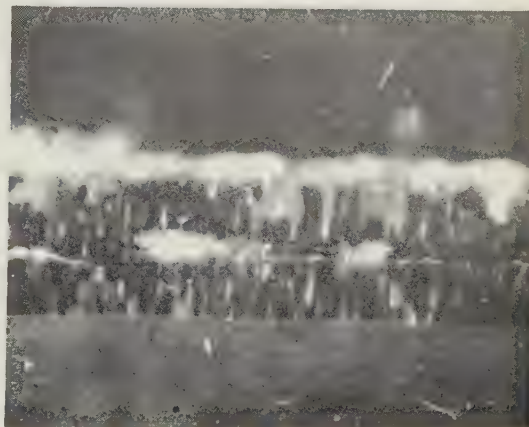


FIG. III-4 : Echantillon traité 9 h à 800°C
Décollement d'une couche à aiguilles
Lumière polarisée (1200 ×)

En outre, les particularités suivantes ont été observées :

a) dans les zones à aiguilles, à l'aplomb d'un joint de grains du substrat, une perturbation importante se produit. En effet (Figure III-5), on constate une attaque préférentielle de la plaquette en ce point. La couche d'aluminiure "hérite" du joint de grains du substrat, la lumière polarisée (Figure III-6) permet d'observer que les aiguilles de NbAl_3 sont toujours perpendiculaires à l'interface. D'autre part, les arrachements de couches avec enroulement tels que ceux des figures III-5 et III-6 montrent que des contraintes importantes se développent dans ces zones.

Les zones à grains équiaxes par contre sont moins affectées par la présence d'un joint de grains dans le substrat. Si quelquefois une légère perturbation est visible, le plus souvent l'interface niobium-revêtement reste rectiligne, il n'y a pas d'attaque préférentielle et la couche ne présente aucune particularité à l'aplomb du joint. La figure III-7 illustre bien la différence entre les deux zones. Sur une face, la zone est à grains en aiguilles et sur l'autre, elle est à grains équiaxes. Pour un même joint, l'attaque n'est pas la même.



FIG. III-5 : *Couche à aiguilles*
(500 ×)



FIG. III-6 : *Couche à aiguilles*
Lumière polarisée (500 ×)

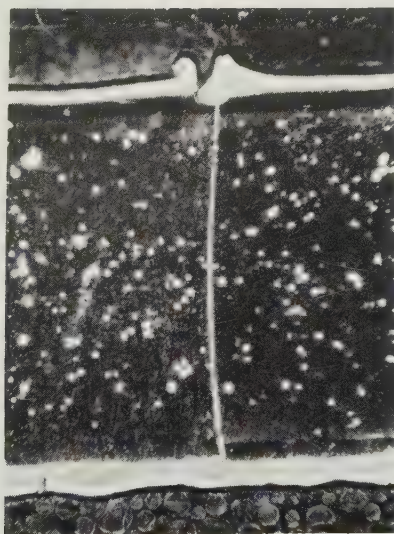


FIG. III-7 : *Différence entre couche à aiguilles et couche équiaxe*
(Micrographie de Mme Buckle) (60 ×)

b) Les angles des plaquettes revêtues ont des aspects différents selon que la couche est à grains équiaxes ou en aiguilles. Pour les couches à aiguilles (fig. III-8), il y a toujours une large fissuration. Pour les couches à grains équiaxes, le recouvrement est meilleur (fig. III-9), mais il y a généralement fissuration importante lorsque la couche est épaisse (fig. III-10).

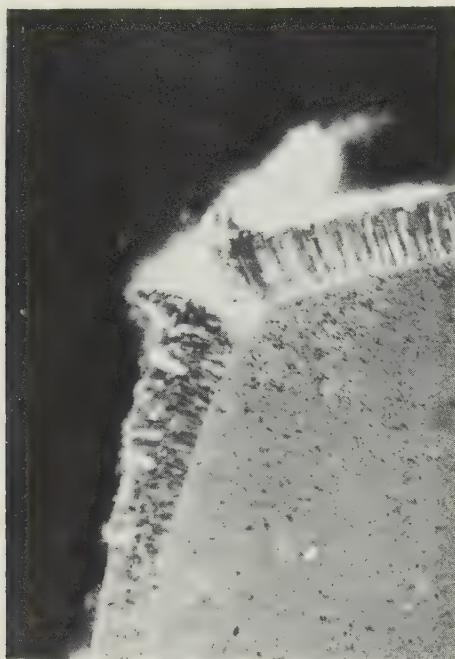


FIG. III-8 : Echantillon traité 4 h à 800°C
Couche à aiguilles
Lumière polarisée (650 ×)

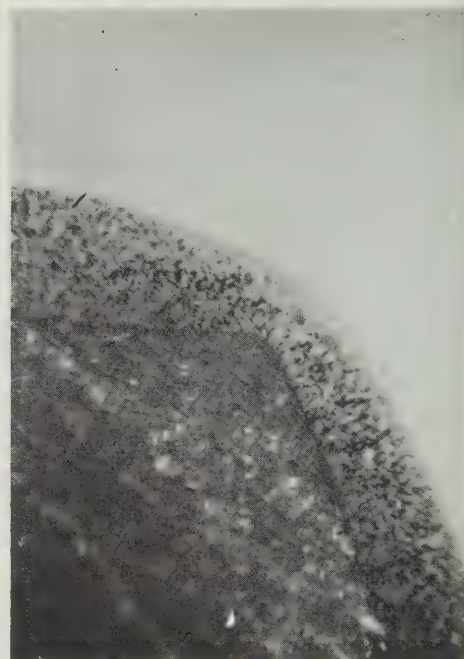


FIG. III-9 : Echantillon traité 1/2 h à 900°C - Couche équiaxe
Lumière polarisée (650 ×)

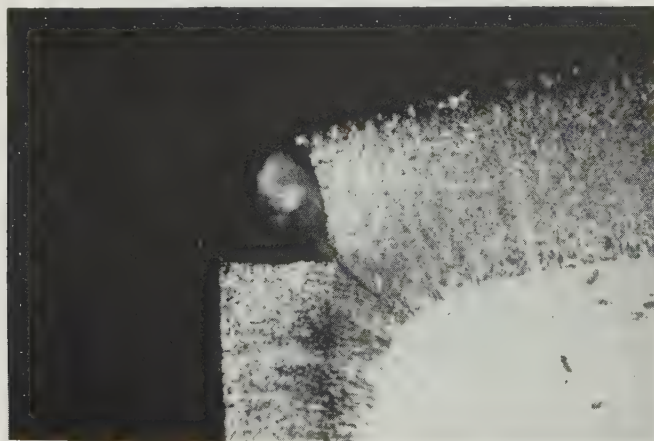


FIG. III-10 : Echantillon traité 16 h à 800°C
Lumière polarisée (280 ×)

2) Plaquettes écrouies

Lors des traitements à 700 et 800°C et des traitements de courte durée (1/2 h, 1 h) à 900°C, les revêtements sont constitués uniquement de petits grains équiaxes de NbAl₃ dont la taille croît avec la température. A 900°C, pour les traitements de durée plus longue, entre le niobium et la sous-couche de grains équiaxes, une sous-couche de grains orientés perpendiculairement à l'interface se développe.

Les interfaces niobium-revêtement sont très irrégulières à 700°C (figure III-11), des inclusions de métal sont même visibles dans la couche de composé. A 800°C (figure III-12), elles sont plus régulières, mais ce n'est qu'à 900°C qu'elles sont à peu près rectilignes.

Les angles des plaquettes écrouies sont en général mieux recouverts que ceux des plaquettes recristallisées (figure III-13). En effet, sur tous les échantillons (sauf un, 16 h à 700°C où une fissure importante apparaît), seules de fines fissures sont parfois visibles aux angles.

Dans le tableau III-1, sont reportées les valeurs maximales et minimales des épaisseurs des couches formées. On constate que seules les couches formées à 900°C sont régulières.

Tableau III-1

Valeurs maximales et minimales de différents revêtements formés, sur du niobium écroui, par cémentation à 700, 800 et 900°C

Température °C	Durée h	Épaisseur minimale microns	Épaisseur maximale microns
700	1	—	10
700	2	5	15
700	4	5	20
700	16	10	30
800	1	10	20
800	4	25	45
800	9	20	50
800	16	25	100
900	1/2	21	30
900	1	32	40
900	4	60	67
900	9	78	89
900	16	95	112



FIG. III-11 : *Echantillon traité 16 h à 700°C*
(Micrographie de Mme Buckle)
Lumière polarisée (1000 ×)

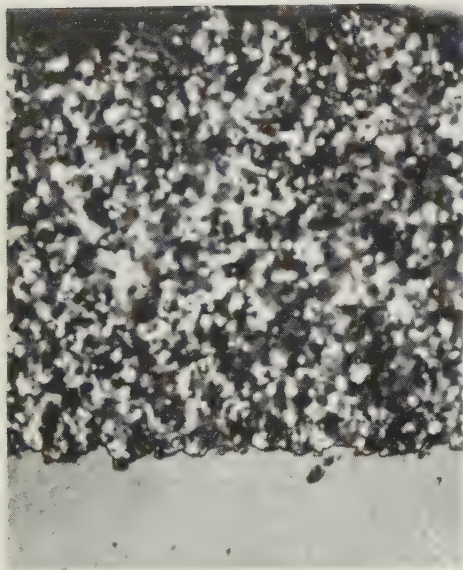
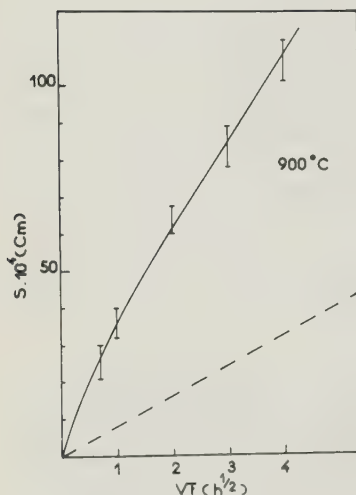


FIG. III-12 : *Echantillon traité 16 h à 800°C*
(Micrographie de Mme Buckle)
Lumière polarisée (765 ×)



FIG. III-13 : *Echantillon traité 1 h à 900°C*
Lumière polarisée (650 ×)



Sur la figure III-14, sont reportées les valeurs des épaisseurs des couches obtenues à 900°C en fonction de la durée de traitement. On a également tracé sur cette figure, en trait interrompu, la droite qui représenterait les épaisseurs des couches si leur croissance était contrôlée par la diffusion en volume (cette droite est tracée d'après les résultats obtenus dans la suite de l'étude). On constate que la croissance de la couche est nettement plus rapide que celle d'une couche contrôlée par la diffusion en volume.

FIG. III-14 : Epaisseur des couches obtenues à 900°C en fonction de la racine carrée de la durée du traitement. En trait interrompu, droite qui correspondrait au régime diffusionnel

III.1.2. Revêtements obtenus aux températures supérieures ou égale à 1000°C

Les revêtements obtenus pour les traitements réalisés à 1000°C et à des températures supérieures ont une structure identique quel que soit l'état structural du niobium écroui ou recristallisé.

Les revêtements sont constitués de deux sous-couches (fig. III-15 et III-16), une sous-couche externe de grains équiaxes de $NbAl_3$ et une sous-couche interne de grains basaltiques de $NbAl_3$ orientés perpendiculairement à l'interface. Lorsque la température croît, l'importance relative de la sous-couche à grains équiaxes décroît. Une fine couche de Nb_2Al adjacente au métal apparaît. Elle est décelable à 1000°C, mais très nette à 1200°C. Aux angles (fig. III-17), la fissuration est très importante, le revêtement est déformé ; les grains basaltiques sont beaucoup plus fins et la couche plus épaisse que sur les faces de la plaquette.



FIG. III-15 : Echantillon traité 9 h à 1000°C
Lumière polarisée (650 ×)

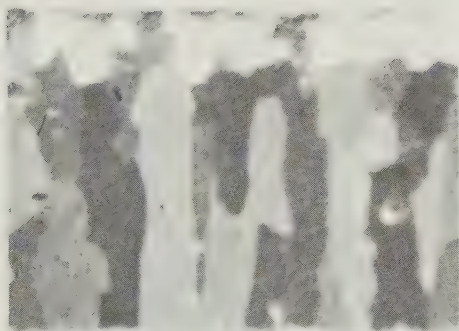


FIG. III-16 : Echantillon traité 9 h à 1200°C
Lumière polarisée (340 ×)

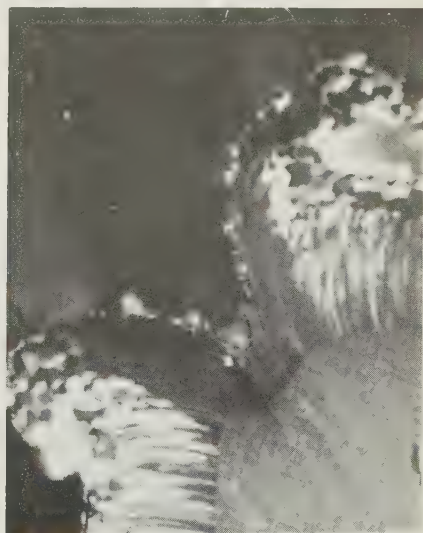


FIG. III-17 : Echantillon traité 16 h
à 1100°C - Lumière polarisée (130 ×)

Les valeurs maximales et minimales des épaisseurs des couches sont reportées dans le tableau III-2.

Tableau III-2

Valeurs maximales et minimales des épaisseurs de couches de NbAl_3 obtenues par cémentation à 1000, 1100 et 1200°C

Température °C	Durée h	Epaisseur minimale microns	Epaisseur maximale microns
1000	1	27	38
1000	2	38	46
1000	4	46	54
1000	9	62	74
1000	16	88	94
1100	1	26	40
1100	4	50	60
1100	9 h 45	82	95
1100	16	103	115
1200	2	46	61
1200	4	67	81
1200	9	113	127

Les courbes des figures III-18 et III-19 donnent à différentes températures la variation de l'épaisseur de la couche de composé NbAl_3 formée en fonction de la racine carrée de la durée du traitement.

A 1100°C et 1200°C (figure III-18), la loi de croissance est parabolique en fonction du temps dès le début du traitement. La couche croît donc par un mécanisme diffusionnel. Les vitesses de croissance à ces températures, rassemblées dans le tableau III-3, correspondent bien à une croissance contrôlée par la diffusion en volume des atomes d'aluminium à travers la couche de NbAl_3 (cf. Chapitre VI).

Tableau III-3

Vitesses de croissance (rapport de l'épaisseur à la racine carrée de la durée du traitement correspondant) en régime diffusionnel des couches de NbAl_3 obtenues par cémentation sur du niobium écroui à différentes températures

Température °C	Vitesses de croissance $\mu/\sqrt{h}$
1000	17
1100	27
1200	38

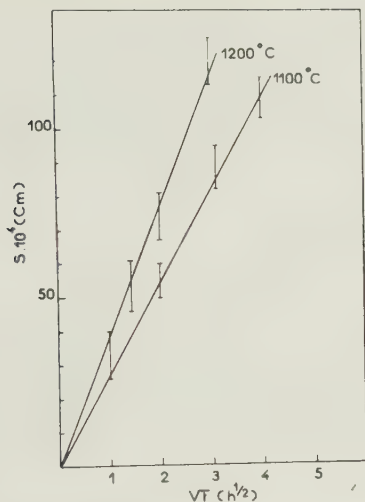


FIG. III-18 : Epaisseur des couches obtenues à 1100 et 1200°C en fonction de la racine carrée de la durée du traitement

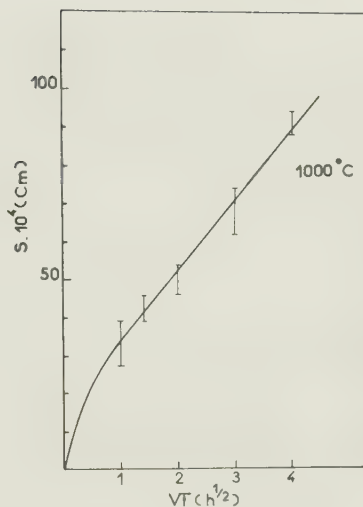


FIG. III-19 : Epaisseur des couches obtenues à 1000°C en fonction de la racine carrée de la durée du traitement

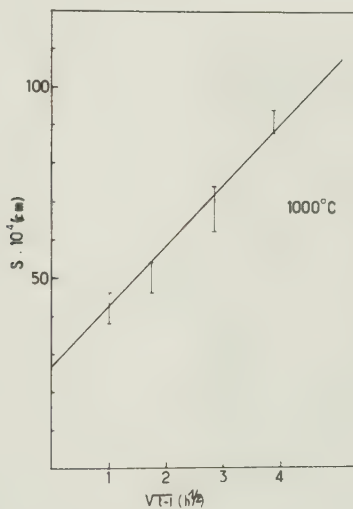


FIG. III-20 : Epaisseur des couches obtenues à 1000°C en fonction de la racine carrée de la durée du traitement diminuée de 1 heure

A 1000°C (figure III-19), la croissance de la couche est d'abord rapide et la loi de croissance ne devient parabolique en fonction du temps que pour des durées de traitement supérieures à 1 heure. On a reporté sur la figure III-20 les épaisseurs des couches en fonction de $\sqrt{t-1}$ (en heures), on constate que les points s'alignent correctement. La vitesse de croissance, en régime diffusionnel, calculée d'après la pente de cette droite (tableau III-3) est en bon accord avec une loi de croissance contrôlée par la diffusion en volume.

III.1.3. Influence de la réactivité du ciment

Des traitements de cémentation, sur des plaquettes de niobium écroui, ont été réalisés à 800, 900 et 1000°C avec un ciment "type ONERA" moins actif que le nôtre.

A ces trois températures, les couches de NbAl_3 sont nettement plus régulières et moins épaisses que celles obtenues avec notre ciment. Les valeurs minimales et maximales des épaisseurs des couches sont rassemblées dans le tableau III-4.

Tableau III-4

Valeurs maximales et minimales des épaisseurs de couche de NbAl_3 obtenues sur du niobium écroui avec un ciment ONERA

Température °C	Durée h	Epaisseur minimale microns	Epaisseur maximale microns
800	4	18	20
800	9	20	25
800	16	40	45
900	4	30	35
900	9	40	45
900	16	65	70
1000	4	25	30
1000	9	40	45
1000	16	55	60

A 800 et 900°C, les vitesses de croissance sont toujours nettement supérieures à celles que l'on obtiendrait si la croissance était contrôlée par la diffusion en volume.

A 1000°C, les valeurs expérimentales ont été reportées sur la figure III-21, la loi de croissance est parabolique en fonction du temps dès le début du traitement. On voit donc que la réactivité plus faible du ciment se traduit par l'absence de la période initiale de croissance très rapide obtenue avec notre ciment. La valeur de la vitesse de croissance ($14 \mu/\sqrt{h}$), du fait de la faible activité du ciment en aluminium est légèrement inférieure à celle que l'on obtiendrait si la croissance était contrôlée par la diffusion en volume ($17 \mu/\sqrt{h}$) dans $NbAl_3$.

Les structures des revêtements obtenus avec ce ciment sont semblables à celles obtenues aux mêmes températures avec notre ciment. Néanmoins, on constate l'apparition d'une sous-couche interne à grains allongés à 800°C.

On peut donc établir une liaison entre l'importance de la structure à grains équiaxes et la réactivité du ciment. Cette liaison est confirmée par les résultats des travaux de Duval, Pichoir et Roques [25]. Ces auteurs obtiennent, en siliciurant des plaquettes de molybdène, des couches de structures très voisines de celles que nous avons présentées : à haute température, ces couches ont une structure basaltique et à basse température, ces couches sont constituées de grains en aiguilles (figure III-22). Ils n'observent pas de couches ou sous-couches à grains équiaxes (sauf s'il y a recristallisation du siliciure formé), mais ceci peut s'expliquer par le fait qu'à basse température, la réactivité de leur ciment est faible comme le prouvent leurs résultats cinétiques ; en effet, au début du traitement, la croissance de la couche de siliciure est lente et les courbes qui représentent l'épaisseur de couche formée en fonction du temps sont du type sigmoïde. De même, Cook [29] en formant un revêtement de siliciure sur du molybdène, par électrolyse en sel fondu à 675°C (Metalliding), obtient une structure à aiguilles.

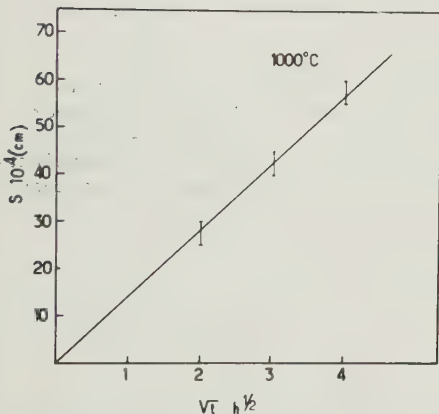


FIG. III-21 : Epaisseur des couches obtenues à 1000°C en fonction de la durée du traitement dans un ciment type O.N.E.R.A.

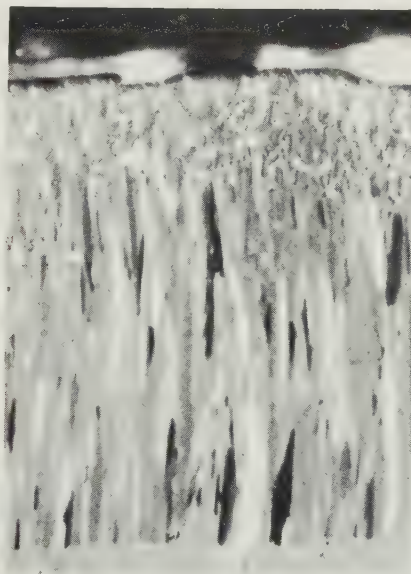


FIG. III-22 : Revêtement de siliciure réalisé sur du molybdène par cémentation activée de 4 heures à 750°C [25] (675 x)

III-2. INTERPRETATION DES RESULTATS

L'ensemble des observations peut se résumer ainsi :

- sur des plaquettes de niobium écroui ou recristallisé, les couches de NbAl_3 formées à haute température ($> 1000^\circ\text{C}$) sont constituées par deux sous-couches, une sous-couche interne à structure basaltique et une sous-couche externe à grains équiaxes. Les angles sont très fissurés ; la croissance de ces couches est contrôlée par la diffusion en volume.

- A basse température ($\leq 900^\circ\text{C}$), sur des plaquettes de niobium écroui, les couches de NbAl_3 sont constituées uniquement par des grains équiaxes, le recouvrement des angles est assez bon. Sur des plaquettes de niobium recristallisé à gros grains, apparaissent, en des zones différentes, des couches de grains équiaxes et des couches de grains en aiguilles qui semblent caractéristiques des revêtements formés à basse température lorsque la réactivité du milieu qui fournit le métal protecteur (cément, bain de sel fondu) n'est pas trop forte [25], [29].

Avant de reprendre en détail ces résultats, nous exposons dans un premier paragraphe pourquoi les diverses structures observées sont dues aux différents modes de relaxation des contraintes de croissance qui apparaissent lorsqu'une couche superficielle à fort taux d'expansion* croît par diffusion prédominante de l'élément d'apport à travers la couche superficielle vers l'interface métal-couche.

III.2.1. Modes de relaxation des contraintes

Si le taux d'expansion du composé défini, qui se forme à la surface de la plaquette, est voisin de l'unité, au cours de la croissance de la couche, aucune contrainte de croissance ne se développe, et en l'absence de contraintes d'autre origine, comme les contraintes épitaxiales, la couche a une structure uniforme et croît par diffusion en volume.

Lorsque le taux d'expansion est supérieur à l'unité, au cours de la croissance d'une couche superficielle par diffusion des atomes de l'élément d'apport vers l'interface métal-couche, comme le volume global de l'ensemble substrat-couche augmente (figure III-23), la partie externe de la couche est soumise à des contraintes de tension tandis que sa partie interne ainsi que le substrat sont soumis à des contraintes de compression.

* Le taux d'expansion est le rapport du volume molaire du composé au volume du nombre d'atomes du métal nécessaires pour former 1 mole du composé.

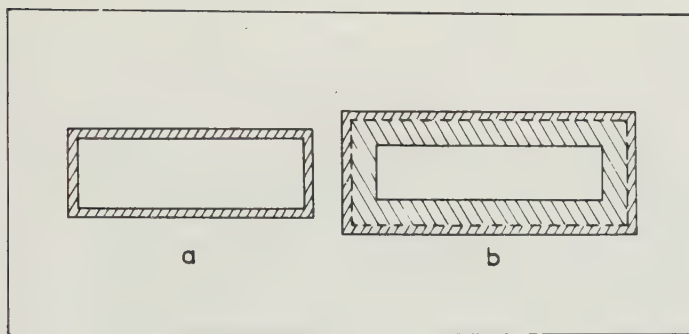


FIG. III-23

Schéma théorique expliquant la formation des contraintes lors de la croissance d'une couche d'un composé à fort taux d'expansion

Selon les capacités respectives de déformation du substrat ou de la couche, ces contraintes peuvent être absorbées en totalité ou en partie par le substrat ou par la couche. La relaxation des contraintes se produit alors par déformation soit du substrat, soit de la couche. La déformation de la couche peut être plastique ou entraîner sa rupture ou son morcellement.

Lors de la cémentation du niobium, la croissance de la couche de NbAl_3 se fait par diffusion des atomes d'aluminium (cf. Chapitre VI) vers l'interface métal-composé. Le taux d'expansion de ce composé est très élevé 3.5.

Les caractéristiques mécaniques, en particulier la température de transition fragile-ductile du composé NbAl_3 sont inconnues. Néanmoins pour un grand nombre de composés intermétalliques, cette transition fragile-ductile se produit pour une température : $T(^{\circ}\text{K}) = 0.65 T_f (^{\circ}\text{K})$ soit pour NbAl_3 $T(^{\circ}\text{C}) = 950^{\circ}\text{C}$.

On peut donc considérer que le composé NbAl_3 ne se déforme plastiquement qu'à des températures élevées.

La couche superficielle de NbAl_3 ne pouvant se déformer plastiquement au cours de sa croissance, les contraintes qui se développent sont absorbées par le substrat si celui-ci peut se déformer avec une vitesse suffisante, sinon la couche se rompt dans les zones où les contraintes sont les plus fortes (angles), se décolle partiellement ou se morcelle totalement.

Suivant les modes de relaxation des contraintes, les couches obtenues auront alors des structures différentes.

Les caractéristiques mécaniques du substrat, en particulier la capacité de déformation vont donc avoir une influence très importante sur les structures des couches.

III.2.2. Structures des couches obtenues aux basses températures sur des plaquettes de niobium recristallisé

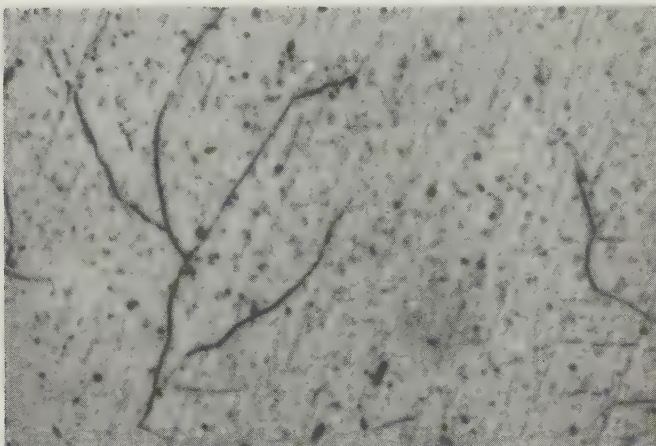


FIG. III-24 : Echantillon recristallisé traité 1 heure
à 900°C - Apparition de sous-joints
(130 ×)

Au cours de la période initiale de formation de la couche, les contraintes de croissance sont absorbées par le substrat, qui adouci par le traitement de recristallisation, peut se déformer. La localisation initiale dans le substrat des contraintes est mise en évidence par l'observation de sous-joints qui n'existaient pas avant le traitement (figure III-24). L'aspect de ces sous-joints est très voisin de ceux observés par Maldy [30] lors de la formation de couches d'oxydes sur du fer. Les contraintes étant absorbées par le substrat, la couche de NbAl_3 reste adhérente et continue. Mais la déformation du substrat entraîne son écrouissage, comme le montrent les résultats des mesures de microdureté du niobium après différents traitements de cémentation (tableau III-5).

Tableau III-5

Valeurs de la microdureté Vickers sous une charge de 20 g mesurée sur le substrat de niobium recristallisé après différents traitements de cémentation. Avant traitement de cémentation, la dureté est de 95 kg/mm^2

Température °C	Durée h	Microdureté kg/mm^2
700	1	280
700	2	250
800	1	130
900	1/2	270
900	1	230
900	1	120

Il y a toujours augmentation de la dureté du substrat mais cette augmentation peut varier considérablement et n'est pas très reproductible.

Au bout d'un certain temps, la couche s'est développée mais le substrat, durci par l'écrouissage, ne pouvant plus se déformer, les contraintes sont alors absorbées par la couche et il y a rupture de celle-ci en certaines zones avec ou sans décollement de la couche du substrat dans ces zones ou dans d'autres. De nombreux auteurs ont observé des décollements de couches du substrat lors de l'oxydation : Sartell et coll. [31] qui observent ensuite une recristallisation de la couche décollée, Mrowec [32] et aussi Meussner et Birchenall [33] qui en outre signalent que le décollement se fait souvent sur un seul côté de la plaquette.

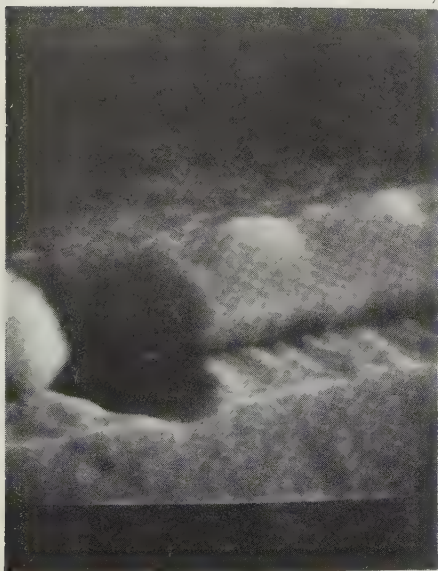


FIG. III-25 : *Echantillon recristallisé traité 2 heures à 700°C - Forte attaque chimique - Microscope à balayage*

(3000 ×)

Pour les couches obtenues, ce décollement explique que la structure de la couche externe équiaxe (figure III-2) formée initialement soit différente de la couche interne équiaxe : Dans les zones où la couche s'est décollée et où la gaz peut pénétrer facilement, du composé $NbAl_3$ va se reformer rapidement. Comme le substrat est très durci, il ne peut se déformer et la couche au fur et à mesure se morcelle en petits grains. En outre, dans les zones où il n'y a pas eu de décollement, la couche continue à croître sous forme de cristaux en aiguilles.

L'attaque chimique (figure III-25) révèle que dans le substrat existe alors, le long de l'interface, une zone perturbée uniforme qui traduit l'existence d'une certaine cohérence entre le substrat et la couche.

Les structures différentes observées sur un même échantillon sont donc dues au fait que le décollement de la couche initiale, comme l'ont constaté également Meussner et Birchenall [33], n'est pas uniforme.

Lorsque la couche s'est partiellement rompue ou morcelée, le substrat ne se déforme plus pour absorber les contraintes et par conséquent, se restaure. Le tableau III-6 qui donne les valeurs des microduretés pour des traitements assez longs montre, si on le compare au tableau III-5, que la dureté du substrat diminue.

Tableau III-6

*Valeurs des microduretés Vickers sous une charge de 20 g mesurée
sur le substrat de niobium recristallisé après différents
traitements de cémentation*

Température °C	durée h	microdureté kg/mm ²
800	4	98
800	9	95
800	16	95
900	4	120
900	16	98

Par suite de la croissance de la couche équiaxe, la vitesse d'apport de l'aluminium au niveau du métal diminue. Lorsque cette vitesse est devenue suffisamment faible pour que la plaquette partiellement restaurée puisse de nouveau absorber les contraintes, une couche qui adhère au substrat peut se reformer. Sous la couche équiaxe apparaît donc une nouvelle couche à aiguilles (figure III-3).

Cette couche à aiguilles peut, elle aussi, se décoller et une nouvelle couche équiaxe se reformer sous elle (figure III-26). Ceci indique la présence de contraintes dont l'origine n'est pas claire. Il semble cependant que ces contraintes soient en relation avec la structure et l'adhérence de la couche ; en effet, nous avons déjà

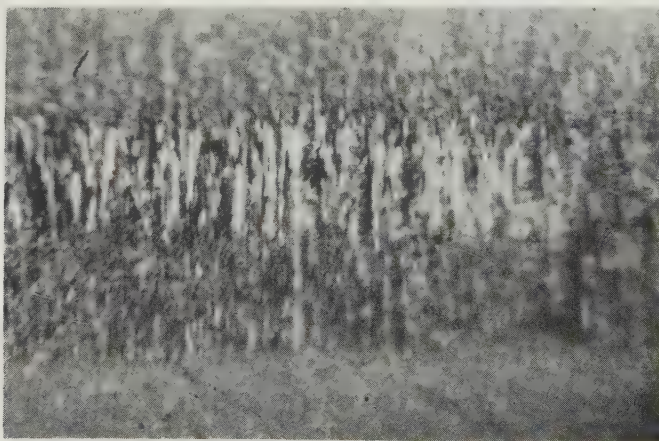


FIG. III-26 : *Echantillon recristallisé traité 16 heures
à 900°C - Sous-couche à aiguilles entre deux sous-couches
équiaxes - Lumière polarisée (1000 x)*

remarqué que les angles de la plaquette revêtus de grains à aiguilles sont toujours fissurés alors que ce n'est pas le cas pour ceux revêtus d'une faible épaisseur de couche équiaxe. Nous pouvons donc penser que la structure équiaxe est capable d'une certaine déformation alors que les grains en aiguilles sont cohérents entre eux et ne permettent aucune déformation. Une contrainte, même locale, peut alors provoquer le décollement d'une couche à aiguilles tel que celui observé sur la figure III-26.

Cette cohérence entre les aiguilles permet aussi d'expliquer l'attaque aux joints de grains du substrat dans la couche à aiguilles (figures III-5 et III-6). Dans un joint de grains du substrat, les cristaux de composé qui se forment germent de part et d'autre du joint sur chaque grain. Ce sont des cristaux en aiguilles orientés perpendiculairement à la surface du grain (figure III-27).

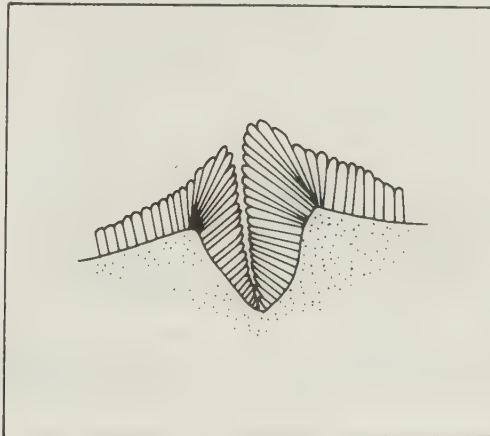


FIG. III-27

*Schéma de l'attaque aux joints de grains dans
les zones à grains en aiguilles*

Le gaz porteur peut pénétrer facilement dans la cheminée créée par la croissance des grains à aiguilles de part et d'autre du joint, mais plus difficilement dans les couches de composé elles-mêmes, si bien que le joint du substrat se creuse et que la cheminée qui est une zone très perturbée est visible en fin de traitement. Nous voyons donc par quel mécanisme la couche basaltique "hérîte" du joint de grains du substrat.

Dans une zone équiaxe par contre, comme la cohérence est beaucoup moins grande entre les grains, le gaz pénètre facilement et de manière isotrope dans les couches formées ; il n'y a pas d'attaque préférentielle du joint.

III.2.3. Structures des couches obtenues sur des plaquettes de niobium écroui aux basses températures

Le niobium écroui, très dur, ne peut se déformer pour absorber les contraintes de croissance. La couche initiale peu adhérente au substrat, par suite des nombreux défauts de celui-ci, se morcelle en petits grains équiaux. La figure III-28 montre par comparaison avec la figure III-25 qu'il n'y a pas de cohérence entre le substrat et la couche. A travers cette couche morcelée, le gaz porteur pénètre facilement et réagit avec le substrat en continuant à donner de petits grains. Les attaques chimiques (fig. III-29 et III-30) montrent que cette couche est plus riche en défauts que les couches formées sur niobium recristallisé. La nature exacte de ces défauts est difficile à préciser du fait de leurs dimensions réduites ; il semble cependant qu'il s'agisse de pores et de petits grains d'alumine du ciment. Les valeurs de la microdureté confirment ce fait puisque la microdureté de ces couches est de 700 à 950 kg/mm² sous une charge de 50 g alors qu'elle est de 1000 à 1600 kg/mm² pour une couche formée sur du niobium recristallisé.

Comme il n'y a pas développement de contraintes de croissance, le niobium se restaure comme le montre le tableau III-7 où sont reportées les valeurs des microduretés du substrat après différents traitements de cémentation.

Tableau III-7

Valeurs des microduretés Vickers sous une charge de 20 g mesurée sur le substrat de niobium écroui après différents traitements de cémentation. La valeur initiale de la microdureté du niobium écroui est de 250 kg/mm²

Température °C	Durée h	Microdureté kg/mm ²
700	1	190
700	2	140
700	4	130
700	16	100
800	1	135
800	4	120
800	9	100
800	16	98

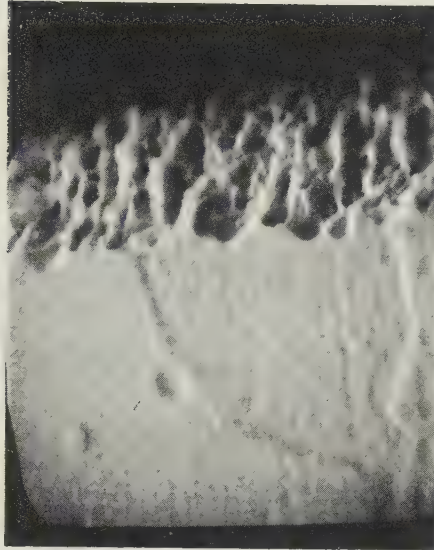


FIG. III-28 : Echantillon écroui traité 2 heures à 700°C
Forte attaque chimique - Microscope à balayage (1350 ×)

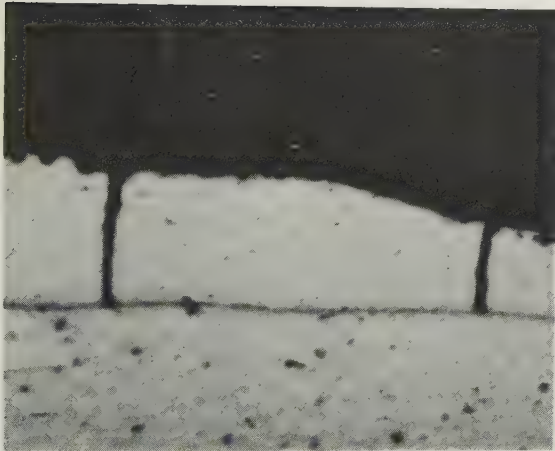


FIG. III-29 : Echantillon recristallisé traité
16 heures à 800°C - Forte attaque chimique
(300 ×)

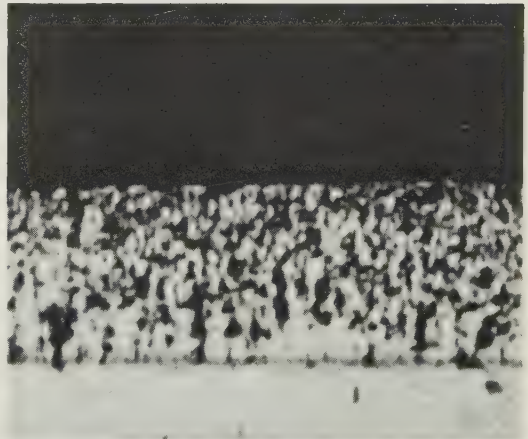


FIG. III-30 : Echantillon écroui traité
16 heures à 800°C - Forte attaque chimique
(300 ×)

Contrairement à ce qui se passe sur le niobium recristallisé, malgré l'adoucissement du substrat, il n'y a pas formation d'une sous-couche à aiguilles. En effet, la couche équiaxe présente de nombreux défauts qui permettent au gaz porteur de pénétrer dans la couche et de réagir avec le niobium de façon hétérogène ; il en résulte que l'apport d'aluminium à la surface de la plaquette est irrégulier, une couche adhérente ne peut donc pas se former. Les irrégularités d'épaisseur de couche sont amplifiées. Cette pénétration très hétérogène du gaz dans la couche est prouvée par les inclusions de niobium et par l'irrégularité des interfaces, d'autant plus grande que la température est plus basse (figures III-11 et III-12).

Toutefois, à 900°C, pour des durées longues de traitement, la vitesse d'apport de l'aluminium à l'interface est ralentie et plus uniforme car les défauts de la couche sont partiellement annihilés par la recristallisation de celle-ci. Une couche interne à structure orientée se développe alors.

III.2.4. Structures des couches obtenues à haute température Niobium recristallisé

Aux températures supérieures à 1000°C, par suite de la grande réactivité de l'aluminium, au début du traitement, le substrat ne peut se déformer avec une vitesse suffisante pour absorber les contraintes qui se développent et la couche se morcelle en grains équiaxes. Cette couche de grains équiaxes, au fur et à mesure de sa croissance constitue une barrière à la pénétration de l'aluminium. La vitesse d'apport de l'aluminium à l'interface diminue rapidement et le substrat peut alors se déformer pour absorber les contraintes de croissance qui se développent lentement. Une couche à grains basaltiques apparaît et le régime diffusionnel s'établit. La capacité de déformation du substrat augmentant avec la température, lorsque celle-ci croît, la période au bout de laquelle la sous-couche à grains basaltiques se forme, diminue et l'épaisseur de la sous-couche à grains équiaxes décroît. Comme la cohérence entre les grains basaltiques est grande, le composé se déforme peu et aux angles où les contraintes sont les plus intenses, les grains sont plus fins et la couche est déformée et largement fissurée. Enfin la recristallisation des grains de NbAl_3 devenant rapide, il n'y a plus d'attaque préférentielle aux joints de grains du substrat car les grains formés de part et d'autre d'un joint recristallisent et empêchent l'aluminium de pénétrer dans ce joint.

Niobium écroui

Le processus est exactement le même que pour le niobium recristallisé. De toute façon, à partir de 1000°C, la restauration du niobium est assez rapide pour que l'état structural du substrat n'ait que peu d'influence après un temps assez court : 1 heure environ. Nous avons en effet constaté en mesurant les microduretés que des échantillons de niobium écroui étaient bien adoucis par un recuit sous vide pendant 1 heure à 1000°C : la valeur de la microdureté Vickers sous une charge de 20 g est alors de 118 kg/mm².

III.2.5. Distinction entre les structures à grains basaltiques et à grains en aiguilles

Nous avons établi une distinction entre structure à aiguilles et structure basaltique, cette distinction est fondée sur une différence de vitesse de croissance, la croissance des couches à structure basaltique étant contrôlée par la diffusion en

volume, celle des couches à structure à aiguilles étant beaucoup plus rapide ; les deux structures se développent dans des domaines de température différents.

Néanmoins, il peut ne pas y avoir de différence fondamentale entre les deux types de structure. Il semble en effet qu'au cours de leur croissance, ces deux types de cristaux adhèrent par leur base au substrat. La différence entre les deux structures tiendrait au fait qu'un cristal qui constitue une aiguille est très fin et se décolle du substrat au bout d'un certain développement.

Les expériences réalisées avec des alliages de niobium dont nous rendons compte au paragraphe suivant confirment bien ce point.

III-3. CEMENTATION D'ALLIAGES DE NIOBIUM

III.3.1. Alliages niobium-tungstène

Des traitements de cémentation ont été réalisés sur un alliage de niobium à 15 % de tungstène entre 900 et 1100°C. Les couches d'aluminures obtenues sont essentiellement constituées par le composé NbAl_3 contenant en solution 7 à 8 % de tungstène réparti uniformément. Après un traitement de 9 heures à 1000°C, un très fin liséré d'un composé, probablement Nb_2Al est décelable entre la couche de NbAl_3 et le niobium. A 1100°C, le liséré est visible après un traitement de 4 heures.

Le tableau III-8 donne le détail des traitements réalisés et les épaisseurs correspondantes des couches de NbAl_3 obtenues ainsi que les épaisseurs des couches observées sur le niobium pour les mêmes traitements.

Tableau III-8

Comparaison des épaisseurs de couches de NbAl_3 obtenues sur un alliage Nb15W et sur du niobium pour divers traitements de cémentation

Température °C	Durée h	Epaisseur (microns)	Epaisseur sur Nb pur (microns)
900	2	27 - 50	47
900	4	50 - 60	60 - 67
900	9	85 - 100	78 - 89
900	16	95 - 150	101 - 112
1000	1	40 - 60	27 - 38
1000	4	95 - 110	46 - 54
1000	9	140 - 155	68 - 76
1000	16	180 - 195	88 - 94
1100	1	55 - 65	26 - 40
1100	4	90 - 105	50 - 60
1100	9	125 - 145	82 - 95 (9 h 45)
1100	16	175 - 190	108 - 115

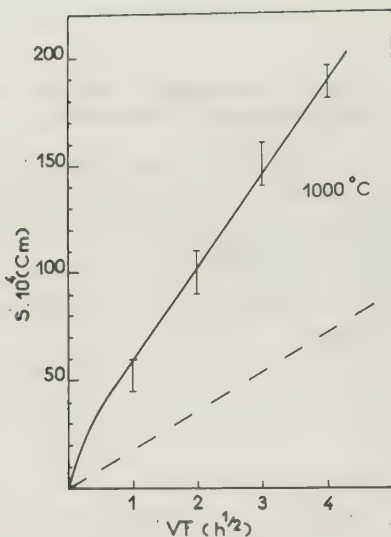


FIG. III-31

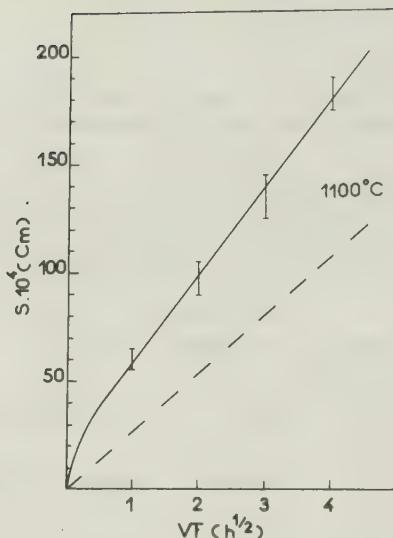


FIG. III-32

Épaisseur des couches obtenues à 1000 et 1100°C par traitement de plaquettes d'alliages Nb 15 W - En trait interrompu, épaisseur correspondante sur niobium

A 900°C, la vitesse de croissance des couches sur l'alliage est du même ordre de grandeur que sur le niobium pour les premiers instants du traitements. Elle devient ensuite supérieure. Les valeurs des épaisseurs des couches obtenues à 1000 et 1100°C sur l'alliage ont été reportées en fonction de la racine carrée du temps de traitement sur les figures III-31 et III-32. On a également tracé sur ces figures la droite qui correspond à une croissance contrôlée par la diffusion en volume dans NbAl₃. On constate que les vitesses de croissance des couches sur l'alliage sont très voisines à 1000 et 1100°C et toujours nettement supérieures aux vitesses de croissance qui seraient contrôlées par la diffusion en volume.

Les structures des couches sont les mêmes que celles obtenues à basse température (1000°C) sur le niobium pur recristallisé. Il y a toujours une sous-couche externe à grains équiaxes et une sous-couche interne à grains en aiguilles (figures III-33, III-34 et III-35). La taille des grains qui constituent chacune de ces sous-couches, croît avec la température, mais reste très inférieure à la taille des grains des couches formées sur niobium pur aux mêmes températures. L'importance de la sous-couche équiaxe décroît quand la température augmente.

L'influence du tungstène sur la cinétique peut alors s'expliquer de la façon suivante : à 1000 et 1100°C, comme la taille des grains de la couche est faible, la diffusion intergranulaire augmente la vitesse de croissance par rapport à celle des couches formées sur le niobium aux mêmes températures. En outre, comme dans les couches formées à 1000°C la taille des grains est plus petite que dans les couches formées à 1100°C, la diffusion intergranulaire y est plus forte et compense la diminution des coefficients de diffusion provoquée par la baisse de température. Les vitesses de croissance des couches à ces températures sont donc très voisines.

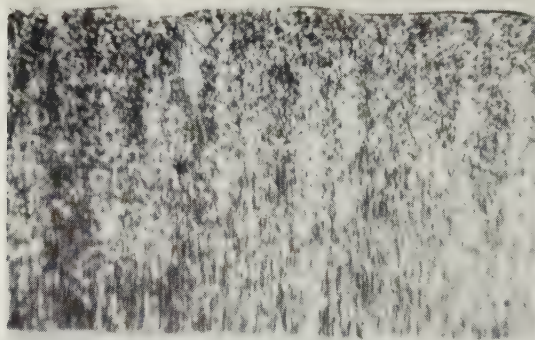


FIG. III-33 : Echantillon Nb 15 W traité 9 heures à 900°C
Lumière polarisée (470 ×)

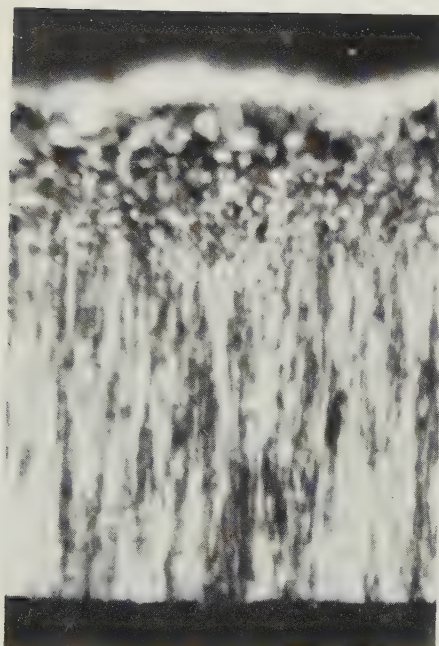


FIG. III-34 : Echantillon Nb 15 W traité
16 heures à 1000°C
Lumière polarisée (350 ×)

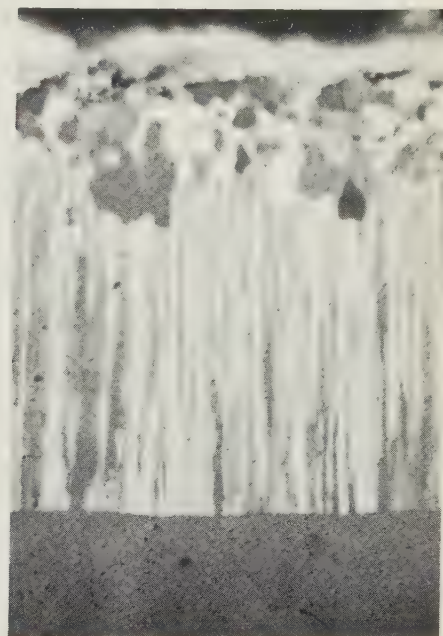


FIG. III-35 : Echantillon Nb 15 W traité
16 heures à 1100°C
Lumière polarisée (320 ×)

A 900°C, il est probable que l'addition de tungstène diminue l'affinité de la réaction $\text{Nb} + \text{Al} \rightarrow \text{NbAl}_3$ si bien que les couches obtenues dans les premiers instants du traitement ont des épaisseurs voisines de celles formées sur le niobium. Duval [34] a également observé que la siliciuration du molybdène était plus difficile à basse température si on ajoutait du tungstène à ce métal.

III.3.2. Alliages niobium-titane

Des traitements de cémentation ont été réalisés sur des alliages de teneurs différentes (de 1 à 15 %) en titane et à diverses températures (900 à 1200°C). La cinétique de croissance et les structures des couches obtenues sur les alliages à faible teneur en titane sont voisines de celles des couches obtenues sur le niobium pur. Sur les alliages à forte teneur, elles sont voisines de celles des couches obtenues sur l'alliage niobium-tungstène ou sur du niobium pur recristallisé à basse température.

Les examens à la microsonde montrent que les couches sont essentiellement constituées par le composé NbAl_3 contenant du titane réparti uniformément. La concentration en titane dans NbAl_3 correspond à 0,5 fois environ celle du substrat. Une fine sous-couche de Nb_2Al est parfois décelable, elle est d'autant plus nette que la température est plus élevée et la teneur en titane plus faible.

Le détail des traitements est donné dans le tableau III-9. Dans ce tableau sont rassemblées les valeurs des épaisseurs des couches de NbAl_3 formées dans les mêmes conditions sur du niobium pur et allié en titane.

Tableau III-9

Comparaison des épaisseurs de couches de NbAl_3 obtenues sur différents alliages de niobium-titane et sur niobium pur pour divers traitements de cémentation

Teneur en Ti	Température de traitement	Durée de traitement	Epaisseur	Epaisseur correspondante sur Nb pur
% massique	°C	h	(microns)	(microns)
5	900	4	70 - 80	60 - 67
1	900	1	40 - 50	32 - 40
3	1000	1	40 - 50	27 - 38
9	1000	9	120 - 135	62 - 74
10	1000	16	135 - 155	88 - 94
13	1000	4	120 - 130	46 - 54
3	1100	1	35 - 45	26 - 40
3	1100	4	60 - 70	50 - 60
10	1100	9	115 - 135	82 - 95
15	1200	1	40 - 53	38

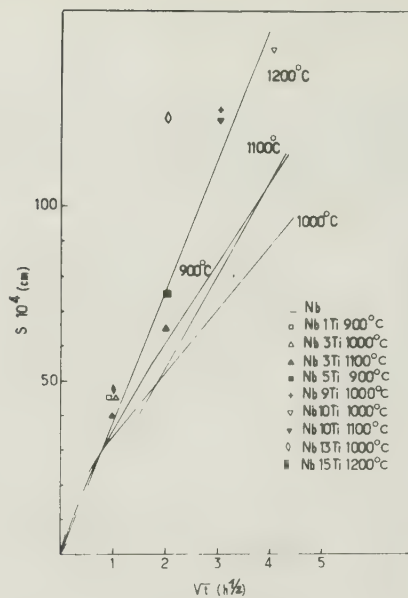


FIG. III-36

Epaisseur des couches obtenues à différentes températures sur divers alliages niobium-titane. Les courbes correspondantes obtenues sur niobium pur ont été tracées

Ces résultats ont été reportés sur la figure III-36. On constate que la vitesse de croissance des couches augmente avec la teneur en titane, elle est toujours supérieure à la vitesse de croissance des couches sur le niobium.

L'addition de titane modifie aussi les structures des couches. Si la teneur en titane est forte (figure III-37), la couche de NbAl_3 obtenue est constituée d'une sous-couche externe équiaxe et d'une sous-couche interne à aiguilles. L'aspect de cette couche est très voisin des couches formées sur l'alliage niobium-tungstène (figure III-34). Si la teneur en titane diminue (figure III-38), la taille des grains augmente et la structure se rapproche de celle des couches formées sur le niobium pur.

III.3.3. Discussion des résultats

Nous avons constaté que pour la cémentation sur des plaquettes de niobium, la dureté du substrat a une grande influence sur la structure des couches formées. Nous avons donc mesuré les microduretés à froid des alliages utilisés après les traitements de cémentation. Elles sont reportées dans le tableau III-10. Elles ne varient pratiquement pas avec la nature du traitement pour les alliages niobium-titane, par contre elles varient légèrement pour les alliages niobium-tungstène selon que le traitement a été réalisé à 900 ou 1100°C.

REVETEMENTS REALISES SUR DES ALLIAGES NIOBIUM-TITANE PAR CEMENTATION
ACTIVEE

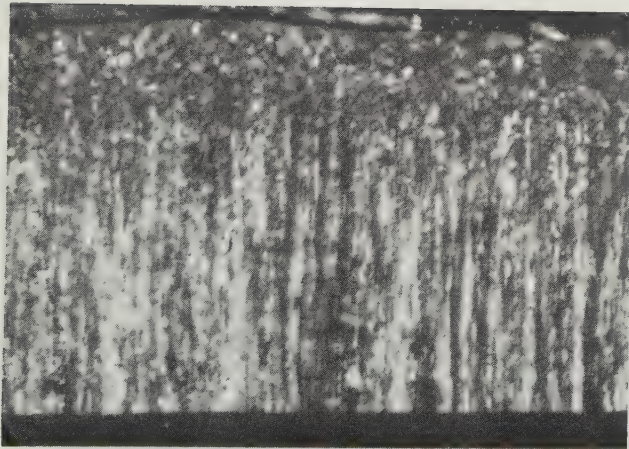


FIG. III-37 : Echantillon Nb 10 Ti
traité 16 heures à 1000°C
Lumière polarisée (360 ×)



FIG. III-38 : Echantillon Nb 3 Ti traité
4 heures à 1100°C
Lumière polarisée (350 ×)

Tableau III-10

Valeurs des microduretés Vickers à froid sous une charge de 20 g pour différents alliages niobium-tungstène et niobium-titane

Alliage	Microdureté kg/mm ²
Nb 13 Ti	260 - 280
Nb 10 Ti	230 - 260
Nb 5 Ti	220 - 245
Nb 3 Ti	210 - 230
Nb 15 W	280 - 350

En fait ce sont les valeurs des microduretés à chaud qui permettraient de faire le lien entre la dureté de l'alliage et les structures obtenues. Néanmoins, les valeurs de microdureté à froid constituent une bonne indication car il semble d'après les travaux de Begley et coll [35] et d'Anders [36] que le classement établi en fonction de la dureté à froid est encore valable à chaud pour les alliages étudiés. Nous pouvons donc interpréter les résultats obtenus de la façon suivante : Pour un alliage très dur, au début du traitement, la vitesse de formation du composé est grande, les contraintes de croissance se développent rapidement et comme le substrat dur ne peut se déformer, la couche se morcelle en petits grains équiaxes. Ces grains sont d'autant plus fins que le substrat est plus dur. L'aluminium pénètre facilement dans la couche ainsi formée et réagit avec le substrat pour donner encore des petits grains équiaxes. La croissance de la couche est nettement plus rapide que sur le niobium pur. Progressivement, la pénétration de l'aluminium à travers cette couche devient plus difficile et la vitesse de croissance diminue tout en restant supérieure à la vitesse correspondante sur le niobium pur. Lorsque la vitesse d'apport est devenue suffisamment lente, la couche devient adhérente au substrat et une sous-couche à grains en aiguilles apparaît. L'attaque chimique (fig. III-39) révèle, comme lorsqu'il y a formation de structures à grains en aiguilles sur le niobium pur recristallisé, c'est-à-dire à basse température, qu'il existe dans le substrat une zone perturbée le long de l'interface qui traduit l'existence d'une certaine cohérence, entre le substrat et la couche. La vitesse de croissance de cette sous-couche à grains en aiguilles dont la dimension est faible reste toujours supérieure à la vitesse de croissance qui serait contrôlée par la diffusion en volume des atomes d'aluminium dans la couche.

Les sous-couches à grains en aiguilles ont les mêmes propriétés de cohésion que les couches de même structure obtenues sur le niobium pur, elles ne se déforment pas comme le montre l'examen des angles (fig. III-40 et III-41) : elles se rompent ou se décolent. Par contre à 900°C sur l'alliage niobium-tungstène où la sous-couche à aiguilles s'est peu développée, les angles sont mieux recouverts (fig. III-42).

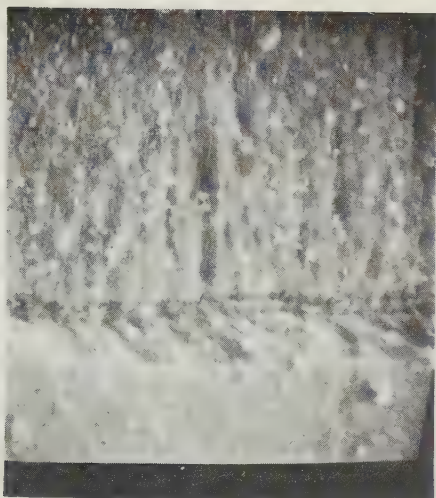


FIG. III-39 : Echantillon Nb 15 W traité 16 h à 1100°C - Forte attaque chimique - Microscope à balayage (3000 x)



FIG. III-40 : Echantillon Nb 15 W traité 16 h à 1100°C - Lumière polarisée (80 x)

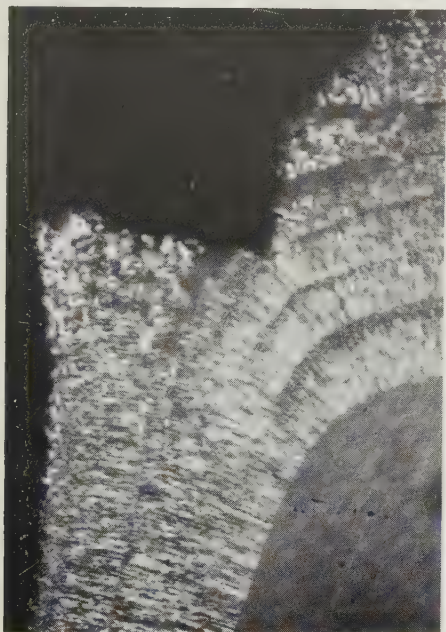


FIG. III-41 : Echantillon Nb 10 Ti traité 16 heures à 1000°C - Lumière polarisée (75 x)

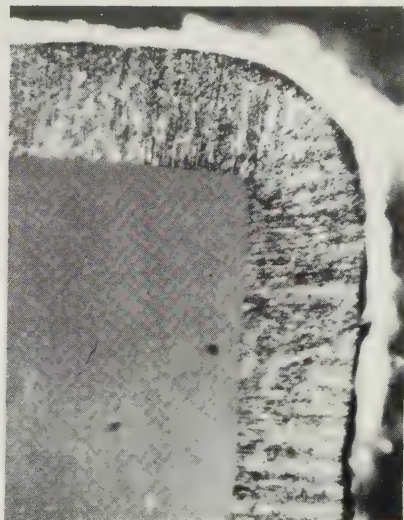


FIG. III-42 : Echantillon Nb 15 W traité 9 heures à 900°C - Lumière polarisée (175 x)

Si la dureté de l'alliage est voisine de celle du niobium pur (alliage faiblement allié en titane), les structures obtenues se rapprochent de celles qui apparaissent sur le niobium pur.

III-4. CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus lors de la cémentation de niobium pur écroui ou recristallisé et d'alliages de titane ou tungstène montre que la structure des couches d'aluminures dépend de l'adhérence de la couche au substrat. Deux facteurs contrôlent cette adhérence, la capacité de déformation du substrat et la vitesse d'apport de l'aluminium à la surface du niobium.

La valeur de la microdureté à froid de l'alliage ou du niobium pur constitue une bonne indication de sa capacité de déformation. La vitesse d'apport de l'aluminium diminue lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Elle dépend aussi de la taille des grains de $NbAl_3$ formés et de la richesse du ciment en aluminium.

Lorsqu'il y a adhérence de la couche au substrat, celle-ci est formée soit de grains basaltiques, soit de grains en aiguilles. La première structure correspond à une capacité de déformation importante du substrat (niobium pur à 1000, 1100, 1200°C), la deuxième correspond à une capacité de déformation plus faible du substrat (alliages riches en titane ou en tungstène à 1000 ou 1100°C par exemple, niobium pur à basse température). S'il y a formation de grains basaltiques, la vitesse de croissance est contrôlée par la diffusion en volume de l'aluminium dans le composé $NbAl_3$. S'il y a formation de grains en aiguilles, la vitesse de croissance est plus rapide.

Lorsque la capacité de déformation du substrat n'est pas suffisante pour absorber une part importante des contraintes de croissance, il n'y a pas adhérence de la couche de $NbAl_3$ qui, se morcellant, est formée de grains équiaxes.

CHAPITRE IV

TREMPAGE DE NIOBIUM DANS L'ALUMINIUM

-oOo-

Le trempage dans l'aluminium de plaquettes de niobium permet également d'obtenir des revêtements constitués de couches d'aluminium de niobium. La mise en oeuvre expérimentale de ce procédé est décrite dans le chapitre II.

Alors que par cémentation les structures des revêtements évoluent progressivement avec la durée et la température de traitement, par trempage on observe une discontinuité très nette des structures lorsque la température atteint une certaine valeur que nous appellerons température critique. Pour le trempage de plaquettes de niobium pur, dans l'aluminium saturé en niobium, cette température critique est de 1200°C. Perlhefter et Lux [21] ont noté également l'existence d'une température critique de 780°C lors du trempage de niobium dans le zinc.

IV-1. RESULTATS DES EXPERIENCES DE TREMPAGE AU-DESSOUS DE LA TEMPERATURE CRITIQUE DE 1200°C

IV.1.1. Plaquettes de niobium écroui

Des trempages dans l'aluminium liquide, saturé en niobium, de plaquettes de niobium écroui par laminage à un taux de 90 % ont été réalisés à 800, 900, 1000, 1050, 1100, 1150 et 1175°C. La liste de ces expériences est donnée dans le tableau IV-1.

A toutes ces températures, il y a attaque rapide de la plaquette de niobium. A 1000 et 1050°C, par exemple, la rapidité de cette attaque est telle que les plaquettes d'une épaisseur initiale de 1 mm sont consommées en moins d'une heure.

TREMPAGE AU-DESSOUS DE LA TEMPERATURE CRITIQUE

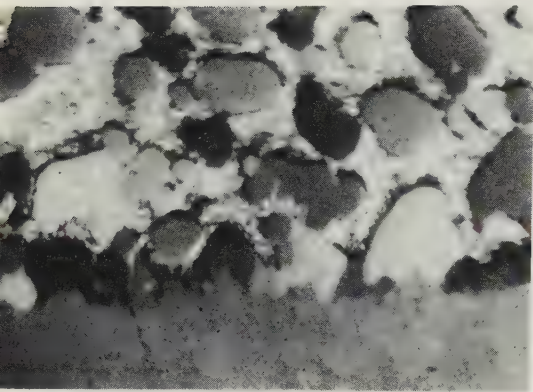


FIG. IV-1 : Echantillon trempé 2 heures à 1175°C - Couche adjacente au métal
Lumière polarisée (670 x)

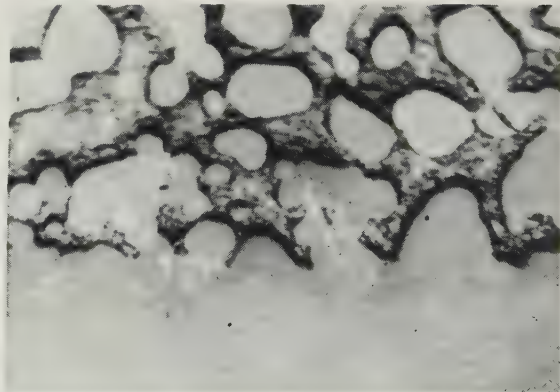


FIG. IV-2 : Echantillon trempé 2 heures à 1175°C
Couche adjacente au métal (670 x)

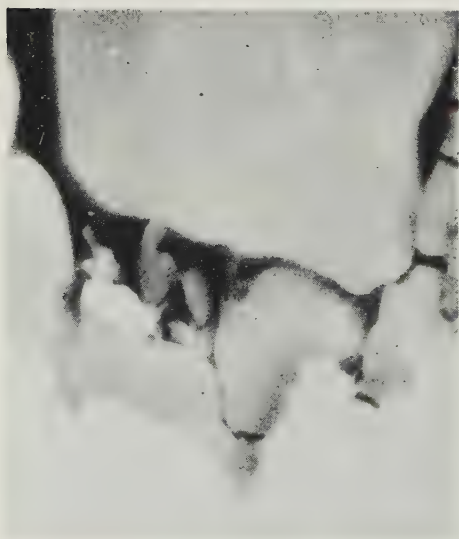


FIG. IV-3 : Echantillon trempé 2 heures à 1175°C - Couche adjacente au métal
(4000 x)



FIG. IV-4 : Echantillon trempé 2 heures à 1175°C - Zone biphasée
(70 x)

L'examen micrographique d'une section polie d'une plaquette après trempe permet d'observer (Fig. IV-1, 2, 3 et 4) :

- une fine couche adjacente au métal de composé NbAl_3 d'épaisseur à peu près constante à température donnée (Fig. IV-1 et 2). Elle croît avec la température son épaisseur est de l'ordre de 3 microns à 800°C et 10 microns à 1175°C . La figure IV-2 montre que l'aluminium du bain pénètre dans les joints de grains de cette couche. Pour confirmer cette observation, des photos à fort grossissement (fig. IV-3) ont été prises en utilisant un microscope à balayage. On constate que les grains de la couche sont nettement séparés les uns des autres. L'aluminium occupe les parties qui apparaissent en noir sur la photo et arrive donc en contact direct avec le substrat de niobium.

- Une zone (fig. IV-4) dont l'épaisseur croît rapidement en fonction du temps. Elle est constituée d'une dispersion de grains de NbAl_3 dans une matrice d'aluminium. Quelques mesures ont montré qu'à toutes les températures étudiées, le rapport entre l'épaisseur de la zone biphasée et l'épaisseur de niobium consommée à la surface de cette plaquette est compris entre 5 et 6. Ceci signifie que la quantité d'aluminium dans la phase biphasée est assez importante puisque le taux d'expansion de NbAl_3 seul est de 3,5.

L'interface niobium-aluminium (Fig. IV-4 et 5.) est très irrégulière aux basses températures ($800, 900^\circ\text{C}$), mais pratiquement rectiligne à partir de 1100°C . Les grains de la plaquette de niobium sont si petits qu'il n'est pas possible de déceler si les joints sont attaqués préférentiellement par l'aluminium.

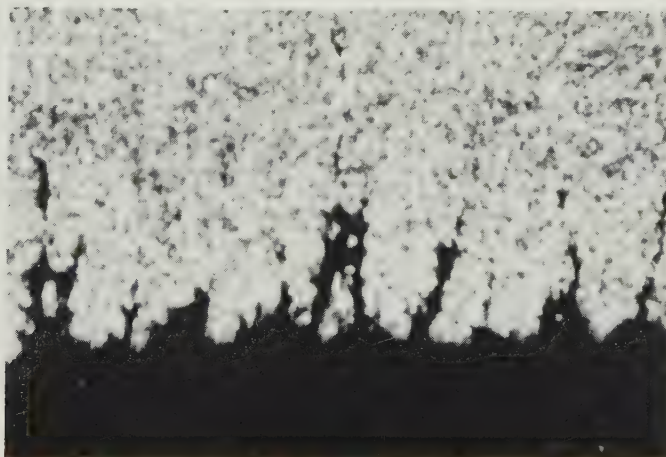


FIG. IV-5 : Echantillon trempé 1/2 heure à 900°C
Lumière polarisée (60 x)

Les valeurs maximales et minimales des épaisseurs de ces zones biphasées sont rassemblées dans le tableau IV-1. Les valeurs des épaisseurs obtenues à 800°C ne sont pas données car, à cette température, la zone formée est trop irrégulière. La précision des mesures est médiocre. Il y a cependant un bon accord entre l'épaisseur de la zone et la diminution de l'épaisseur de la plaquette de niobium. Malgré l'imprécision des mesures, nous avons reporté sur la figure IV-6 les valeurs des épaisseurs des zones formées au bout de 1/2 heure aux températures étudiées. En effet, le tableau IV-1 montre que l'erreur commise, en supposant la loi de croissance linéaire en fonction du temps, est en général faible, compte-tenu de l'imprécision des mesures. On constate sur la figure IV-6 que la cinétique de formation de la zone biphasée croît avec la température entre 900 et 1000°C et décroît entre 1000 et 1175°C.

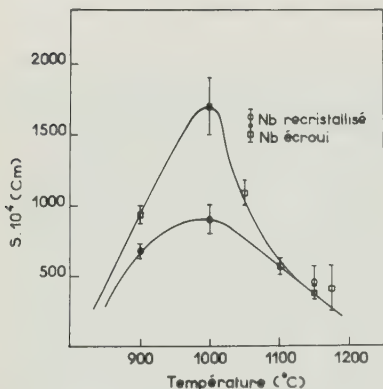


FIG. IV-6 : Epaisseur des zones biphasées formées sur niobium écroui ou recristallisé à différentes températures

IV.1.2. Plaquettes de niobium recristallisé

Des plaquettes de niobium ont subi un traitement de recristallisation de 4 heures à 2200°C sous vide. La taille des grains de la plaquette est alors de l'ordre de quelques millimètres. Des trempages ont été réalisés à 900, 1000 et 1150°C. La liste en est donnée dans le tableau IV-2.

La structure des couches est semblable à celle observée sur le niobium écroui. On observe une fine couche de composé $NbAl_3$ adjacente au métal et une zone biphasée constituée d'une dispersion de grains de $NbAl_3$ dans l'aluminium. L'irrégularité de l'interface est encore grande à 900°C.

La taille des grains du substrat étant de quelques millimètres, il a été possible d'observer l'influence de ses joints de grains. A 900°C, il y a toujours attaque de l'aluminium aux joints de grains mais des attaques de même aspect sont également visibles dans des zones sans joint de grains. A 1000°C (fig. IV-7), il y a attaque préférentielle nette mais peu importante aux joints de grains et à 1150°C (fig. IV-8), il n'y a pas d'attaque.

Les valeurs des épaisseurs des couches biphasées sont rassemblées dans le tableau IV-2 et reportées sur la figure IV-6. La précision des mesures comme pour les expériences réalisées avec du niobium écroui, est médiocre, mais l'influence de l'état structural du substrat est nette. A 900 et 1000°C, les couches biphasées formées sur niobium recristallisé sont moins épaisses que celles formées sur niobium écroui. A 1150°C, il n'y a pas de différence appréciable.

INFLUENCE DES JOINTS DE GRAINS

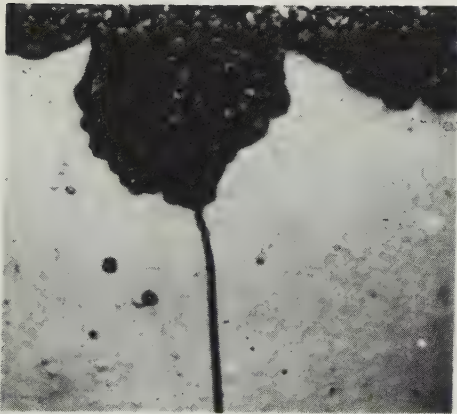


FIG. IV-7 : Echantillon de niobium
recristallisé trempé 1/2 heure à 1000°C
(140 ×)

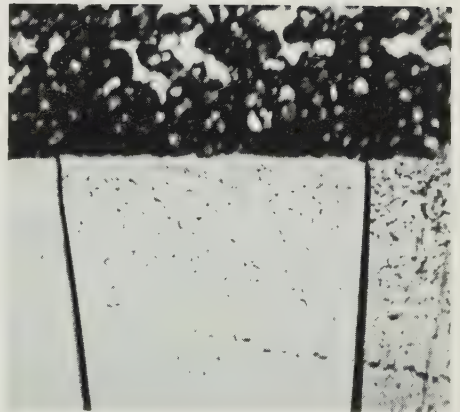


FIG. IV-8 : Echantillon de niobium
recristallisé trempé 1/2 heure à 1150°C
(140 ×)

IV-2. RESULTATS DES EXPERIENCES DE TREMPAGE REALISEES AU-DESSUS DE LA TEMPERATURE CRITIQUE

Pour les durées de trempage de plus d'une heure à 1200°C ou au-dessus de cette température, il n'y a aucune différence de structure ou d'épaisseur entre les revêtements formés sur des plaquettes de niobium écroui ou recristallisé. Il n'en est pas de même pour les trempages de courtes durées.

IV.2.1. Trempages de courtes durées

Des trempages de courtes durées de plaquettes de niobium écroui ou recristallisé par un recuit de 4 heures à 2200°C ont été réalisés à 1250°C. La liste en est donnée dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5

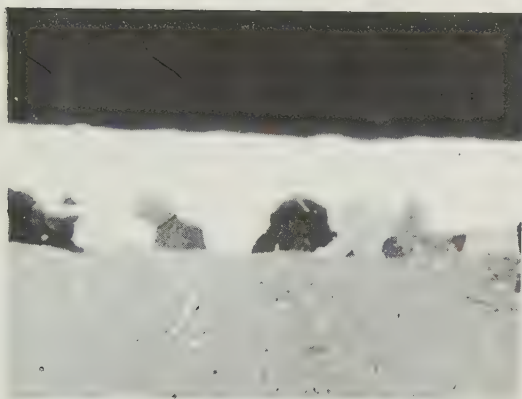
Résultats des trempages de courte durée réalisés avec niobium écroui ou recristallisé à 1250°C

Etat structural du niobium	Durée (minutes)	Résultats
recristallisé	15	couche adhérente épaisseur 20 microns
recristallisé	30	couche adhérente épaisseur 30 microns
écroui	1	couche non adhérente
écroui	5	couche non adhérente
écroui	30	couche non adhérente

Sur le niobium recristallisé (fig. IV-9), les premiers grains formés adhèrent au substrat. Sur le niobium écroui (fig. IV-10), pendant les premiers instants de la mise en contact, les grains de NbAl_3 n'adhèrent pas au substrat et s'en détachent. Au bout d'une demi-heure cependant, en certains endroits de la plaquette, commence à apparaître une couche adhérente.

IV.2.2. Trempages de durée supérieure à 1 heure

Au bout d'une heure, il n'y a plus de différence appréciable entre les revêtements formés sur niobium écroui ou recristallisé. Des trempages ont été réalisés à 1200, 1250, 1300, 1400°C. La liste des expériences figure dans le tableau IV-4.



IV-9 : Echantillon de niobium recristallisé trempé 5 minutes à 1250°C

Lumière polarisée (430 ×)

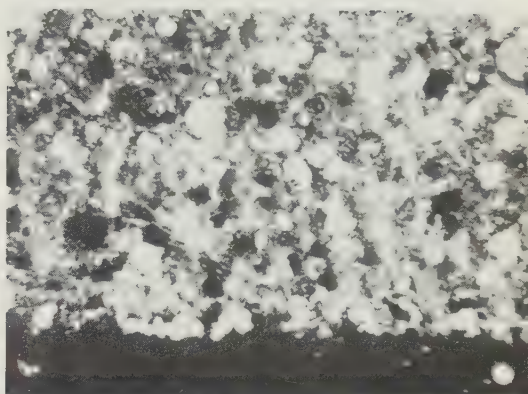
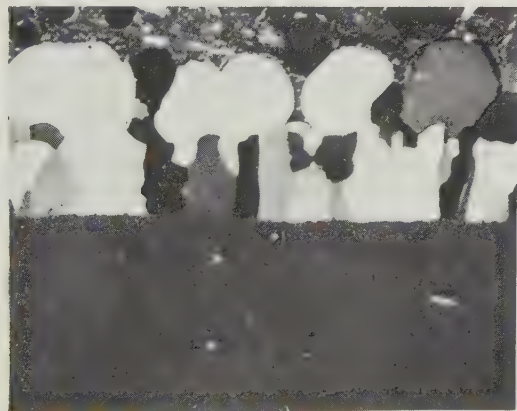


FIG. IV-10 : Echantillon de niobium écroui trempé 5 minutes à 1250°C

Lumière polarisée (230 ×)



IV-11 : Echantillon trempé 16 heures à 1250°C

Lumière polarisée (115 . ×)

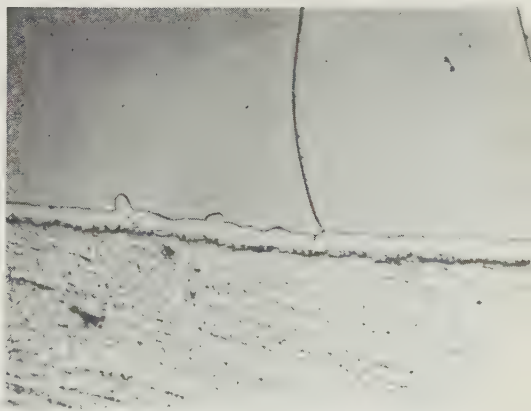


FIG. IV-12 : Echantillon trempé 16 heures à 1400°C

Lumière polarisée (350 ×)

Le revêtement adhérent (fig. IV-11) est formé d'au moins deux couches d'alumiures :

- une fine couche en contact avec le niobium constituée par le composé Nb_2Al ,
- une couche plus importante constituée par le composé NbAl_3 .

Des expériences de très longue durée ont été réalisées à 1250°C ; une très fine couche de composé Nb_3Al est alors décelable. A 1400°C (fig. IV-12), cette couche apparaît plus vite et mesure déjà 2 microns pour une durée de traitement de 16 heures.

La couche de NbAl_3 (fig. IV-11) a une structure voisine de celle observée pour les couches obtenues au-dessus de 1000°C par cémentation. Elle est formée d'une sous-couche interne de grains basaltiques orientés perpendiculairement à l'interface et d'une sous-couche externe de gros grains équiaxes arrondis à leur extrémité en contact avec le bain.

Pour les durées de trempages longues (supérieures à 20 heures environ) où la croissance de la couche est moins rapide par suite de l'épaisseur importante déjà formée, la distinction entre couches basaltique et équiaxe n'est plus très nette à cause de la recristallisation. En effet, par suite de la valeur élevée de la température et de la grande pureté* du composé formé, il y a recristallisation des grains de la zone basaltique qui provoque le grossissement des grains de la zone équiaxe.

L'observation des angles des échantillons (fig. IV-13 et 14) permet de constater une différence nette selon la température de formation : aux plus basses températures (1200 , 1250°C), la couche de NbAl_3 n'a pas le même aspect aux angles (fig. IV-13) que sur une face (fig. IV-11). Aux angles, la couche basaltique a une importance relative réduite, ce qui indique que la réaction s'est poursuivie plus longtemps avant que la couche formée ne soit protectrice et permette l'établissement d'un régime diffusionnel. Ceci est confirmé par le creusement apparent de l'angle de la plaquette de niobium. Aux températures plus élevées (fig. IV-14), l'importance relative des deux zones basaltique et équiaxe reste la même aux angles et sur les faces. Il n'y a donc pas eu de rupture de la couche et de creusement du niobium. Ces observations permettent de conclure que les contraintes qui apparaissent lors de la croissance du revêtement sont relâchées plus facilement lorsque la température est plus élevée.

Les valeurs des épaisseurs des couches de NbAl_3 et Nb_2Al obtenues pour différentes durées de trempage aux températures étudiées sont rassemblées dans le tableau IV-4 et reportées sur les figures IV-15 et 16 en fonction de la racine carrée de la durée du trempage. Pour chaque température, les points expérimentaux se disposent correctement sur une droite ; la loi de croissance est donc parabolique en fonction du temps. C'est donc la diffusion en volume à travers les couches d'alumiures qui contrôle la croissance du revêtement. Les rapports entre la cinétique observée et les paramètres de diffusion seront étudiés au chapitre VI.

* La pureté du NbAl_3 formé est supérieure à celle de ce même composé obtenu par cémentation, en effet, dans ce dernier cas, des grains d'alumine du ciment pénètrent dans la couche, et l'aluminium utilisé est moins pur.

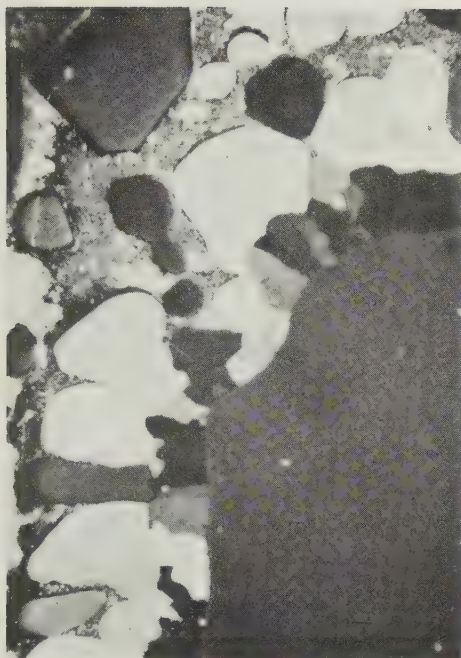


FIG. IV-13 : Echantillon trempé 16 heures à 1250°C

Lumière polarisée (115 x)



FIG. IV-14 : Echantillon trempé 6 heures à 1300°C

Lumière polarisée (115 x)

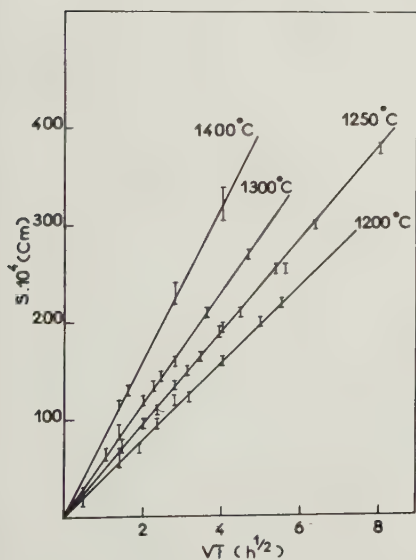


FIG. IV-15 : Epaisseur des couches de NbAl_3 formées sur du niobium par trempage à différentes températures

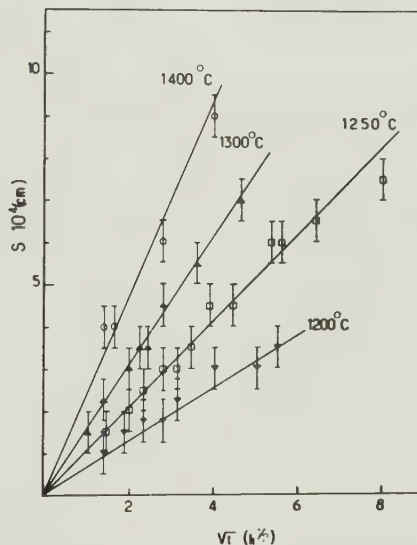


FIG. IV-16 : Epaisseur des couches de Nb_2A formées sur du niobium par trempage à différentes températures

IV.3. INTERPRETATION DES RESULTATS

L'ensemble des observations peut se résumer ainsi : il existe une température critique au-dessus de laquelle les revêtements sont constitués de couches d'aluminiures adhérentes au substrat. La structure de ces couches est voisine de celle des couches obtenues par cémentation à la même température. Sur des plaquettes recristallisées, cette couche adhérente se forme dès le début du trempage, mais sur des plaquettes écrouies pour les trempages de courte durée (au-dessus de la température critique), on observe la formation d'une zone biphasée, constituée de grains de NbAl_3 dans une matrice d'aluminium. Une couche adhérente ne se forme qu'au-delà d'un certain temps. Des revêtements de structure biphasée sont également obtenus sur les plaquettes écrouies ou recristallisées trempées au-dessous de la température critique. Toutefois, dans ce cas, la croissance de la zone biphasée est très rapide et elle se poursuit quelle que soit la durée du trempage. Il n'y a pas formation de couche adhérente, la zone biphasée croît jusqu'à ce que la plaquette ait totalement réagi. Il semblerait donc qu'il y ait une différence nette entre les mécanismes de formation des revêtements d'aluminiures par trempage ou par cémentation dans le domaine de température 900-1175°C ou à température supérieure pour les traitements de courte durée de plaquettes écrouies. En fait, les mécanismes sont identiques, mais lors du trempage, c'est la possibilité pour les grains de NbAl_3 détachés du substrat de migrer dans le bain qui entraîne l'apparition de structures différentes de celles obtenues par cémentation.

IV.3.1. Existence d'une température critique

Dans l'étude des mécanismes de formation par cémentation, nous avons montré que dans le domaine de température 900-1175°C, la vitesse d'apport de l'aluminium à la surface du niobium et les caractéristiques mécaniques du substrat sont les deux facteurs qui déterminent les structures des couches d'aluminiures. En effet, il y a toujours apparition au début du traitement d'une couche d'aluminiure qui, se formant rapidement par suite de la forte réactivité de l'aluminium, est soumise à des contraintes importantes, que le substrat ne peut absorber. La couche se morcelle donc en petits grains équiaxes. Au fur et à mesure que cette zone croît, le gaz porteur la traverse plus difficilement et par conséquent la vitesse d'apport de l'aluminium à la surface du métal diminue. Ceci entraîne un ralentissement de la vitesse de formation de la nouvelle couche et des contraintes de croissance qui peuvent alors être, au moins partiellement, absorbées par le substrat. Les contraintes localisées dans la couche diminuent d'intensité et celle-ci ne se morcelle plus, des cristaux basaltiques apparaissent. La diminution de la vitesse d'apport de l'aluminium, nécessaire pour que le substrat puisse absorber une part des contraintes et qu'ainsi la couche de NbAl_3 ne se morcelle plus, doit être d'autant plus importante que la capacité de déformation du substrat est plus faible. C'est pour cette raison que la zone équiaxe des revêtements obtenus par cémentation est plus épaisse à basse température qu'à haute température, en particulier elle est faible à 1200°C (fig. III-16) c'est-à-dire qu'à cette température, la capacité de déformation du niobium est suffisante pour que la diminution de vitesse d'apport nécessaire pour la formation d'une couche adhérente soit très peu importante.

La température critique de 1200°C observée lors du trempage s'explique alors aisément : ce n'est qu'à partir de cette température que la capacité de déformation des plaquettes de niobium recristallisé est suffisante pour que, lors de la

formation de la couche initiale de NbAl_3 , le substrat puisse absorber une part importante des contraintes de croissance et par conséquent que cette couche soit adhérente et ne se morcelle pas. En effet, si la couche se morcelle, l'aluminium du bain pénètre aux joints de grains de NbAl_3 , la couche se disloque et les grains ainsi détachés du substrat migrent dans le bain et constituent la zone biphasée. Il n'y a donc pas formation d'une zone qui, comme dans le procédé de cémentation, freine la vitesse d'apport de l'aluminium. Une nouvelle couche se reforme et se morcelle et ainsi de suite jusqu'à ce que toute la plaquette de niobium ait réagi. Cette attaque rapide de la plaquette s'observe aux températures inférieures à la température critique où la capacité de déformation du niobium écroui ou recristallisé est insuffisante pour qu'il puisse absorber une part importante des contraintes et que la couche initiale de NbAl_3 formée ne se morcelle pas.

IV.3.2. Trempages réalisés au-dessous de la température critique

Les facteurs qui permettent d'expliquer le processus de formation et la structure des revêtements obtenus au-dessous de la température critique permettent également de rendre compte de la forme de la courbe de la figure IV-6 qui donne la vitesse de croissance de cette zone biphasée en fonction de la température, et de la différence qui existe aux températures intermédiaires ($900-1100^\circ\text{C}$) entre les cinétiques de croissance de cette couche selon que le substrat est écroui ou recristallisé. A 900°C , quel que soit l'état structural du substrat, par suite de la réactivité importante de l'aluminium et de la faible capacité de déformation du niobium, nous avons vu qu'une zone biphasée se forme rapidement. Lorsque la température croît, la réactivité de l'aluminium augmente et la capacité de déformation aussi. L'augmentation de la réactivité a pour effet, comme on l'a vu, de faciliter le morcellement de la couche et par conséquent d'accroître la vitesse de formation de la zone biphasée. L'augmentation de la capacité de déformation a l'effet contraire. La compétition entre ces deux facteurs entraîne la présence d'un maximum sur la courbe de la figure IV-6.

La vitesse de formation de la zone biphasée sur les plaquettes écrouies est néanmoins plus forte aux températures intermédiaires que sur les plaquettes recristallisées. Le niobium écroui a en effet une capacité de déformation plus faible que le niobium recristallisé. La microdureté du niobium écroui est de 250 kg/mm^2 sous une charge de 20 g et celle du niobium après recristallisation à 2200°C est de 95 kg/mm^2 . Le substrat de niobium écroui absorbe donc moins les contraintes de croissance et par conséquent le morcellement de la couche est plus rapide et important ce qui accélère la vitesse de formation de la zone biphasée.

Aux températures supérieures à 1100°C , le niobium écroui se restaure très rapidement et les vitesses de formation des zones biphasées sont voisines quel que soit l'état structural du substrat.

Comme une attaque préférentielle aux joints de grains a été observée à 1000°C sur le niobium recristallisé, on pourrait penser que la capacité de déformation du substrat n'est pas le seul facteur qui différencie le niobium écroui du niobium recristallisé. La présence de nombreux joints de grains et défauts dans le niobium écroui favoriserait l'attaque de l'aluminium et augmenterait la cinétique de croissance de la zone biphasée. Pour vérifier cette hypothèse, des plaquettes de niobium écroui ont été recuites sous vide pendant une heure à 1000°C . Après ce traitement, la dureté Vickers du niobium sous une charge de 20 grammes est de 118 kg/mm^2 mais la taille de

ses grains est restée faible. Ces plaquettes ont été trempées à 1000°C dans de l'aluminium saturé, les valeurs des épaisseurs obtenues sont reportées dans le tableau IV-3.

On constate qu'elles sont très voisines de celles obtenues avec le niobium recristallisé. L'influence des joints de grains sur la cinétique de formation de la couche biphasée n'est donc pas décelable.

IV.3.3. Trempages réalisés à des températures supérieures à la température critique

Nous avons vu que lors du trempage d'une plaquette de niobium écroui au-dessus de la température critique, il y a, pendant les premiers instants du trempage, formation d'une couche biphasée alors que lors du trempage de niobium recristallisé il se forme une couche adhérente de NbAl₃. Pour les durées longues (supérieures à 1 h), il y a formation d'une couche adhérente même sur le niobium écroui. Ces observations mettent bien en évidence l'importance de la capacité de déformation du substrat. En effet dans les premiers instants du trempage d'une plaquette de niobium écroui au-dessus de sa température critique, la capacité de déformation du substrat est faible et par conséquent les contraintes de croissance qui se développent restent localisées dans la couche, celle-ci se morcelle donc. Au bout d'un certain temps, la plaquette écrouie se restaure, sa capacité de déformation devient importante et une couche adhérente peut alors se former.

D'autre part, comme les capacités de déformation du NbAl₃ et du niobium croissent avec la température, les contraintes se relâchent plus facilement à haute température et ne provoquent pas la rupture de la couche. C'est pour cette raison (fig. III-13 et 14) qu'à 1250°C, on observe une attaque plus rapide aux angles que sur les faces de la plaquette alors qu'à 1300°C ce n'est plus le cas.

En ce qui concerne la formation des sous-aluminiures qui se produit lorsqu'une couche adhérente se forme, nous avons constaté la présence de fines couches de Nb₂Al et décelé, après des durées de trempé assez longues, une couche de Nb₃Al. L'apparition de ces couches est due au phénomène de diffusion, en effet dans un couple de diffusion, tous les composés thermodynamiquement stables doivent apparaître car une discontinuité du potentiel chimique est impossible ; toutefois comme certains composés ont une vitesse de croissance très lente par rapport aux autres, il arrive qu'ils ne soient décelables qu'au bout d'un certain temps comme c'est le cas pour Nb₃Al. Ceci suppose que les temps d'établissement de l'équilibre aux interfaces sont négligeables, ce qui est souvent le cas.

IV-4. TREMPAGE DE PLAQUES DE TITANE DANS L'ALUMINIUM LIQUIDE

Nous avons montré l'importance de l'influence des caractéristiques mécaniques du substrat sur la structure des revêtements obtenus : tant que la capacité de déformation du substrat n'est pas suffisante pour absorber les contraintes de croissance, il y a attaque de la plaquette avec formation d'une couche biphasée de grains d'aluminiures dans une matrice d'aluminium.

Pour confirmer ce résultat, nous avons réalisé quelques expériences de trempage du titane dans l'aluminium.

IV.4.1. Etat de la question

Le trempage de titane dans l'aluminium liquide a été utilisé pour former des revêtements protecteurs qui résistent aux températures élevées entre 900 et 1200°C [37].

Mackowiak et Shreir [38] [39] ont étudié entre 700 et 920°C la formation du composé $TiAl_3$ lors de trempages de différents alliages de titane dans l'aluminium liquide. La structure des couches de $TiAl_3$ est exactement celle que nous avons observée pour les couches de $NbAl_3$ formées au-dessous de la température critique de 1200°C. Il apparaît une fine couche de composé $TiAl_3$ d'épaisseur constante à la surface du titane et une couche biphasée dont l'épaisseur croît en fonction du temps. Cette dernière couche est constituée d'une dispersion de grains de $TiAl_3$ dans une matrice d'aluminium. Mackowiak et Shreir constatent aussi que le rapport de l'épaisseur de la couche biphasée à l'épaisseur correspondante de titane consommée garde une valeur qui varie peu pour chaque alliage. Deux observations ont été faites en ce qui concerne la cinétique de formation de la couche biphasée $TiAl_3$ -aluminium :

- la cinétique croît avec la température entre 700 et 920°C,
- la cinétique est plus rapide lorsque le titane est plus allié.

L'ensemble des observations faites par Mackowiak et Shreir s'intègre bien dans le schéma explicatif qui a été proposé pour le système niobium-aluminium. La cinétique de formation de la couche biphasée plus rapide sur le titane allié (6 ou 4 %), qui doit se déformer moins facilement que le titane plus pur, peut s'interpréter aussi par le rôle des caractéristiques mécaniques du substrat.

IV.4.2. Trempage de titane à haute température

Nous avons donc voulu vérifier si, en réalisant des trempages de titane dans de l'aluminium liquide à plus haute température, où la capacité de déformation du titane est plus grande, il était possible d'obtenir des revêtements adhérents de $TiAl_3$.

Des trempages ont donc été réalisés à 1200, 1250 et 1300°C. Les températures supérieures n'ont pu être étudiées car $TiAl_3$ se décompose péritectiquement à 1340°C [8]. A toutes ces températures, nous n'avons pas observé la formation d'un revêtement adhérent.

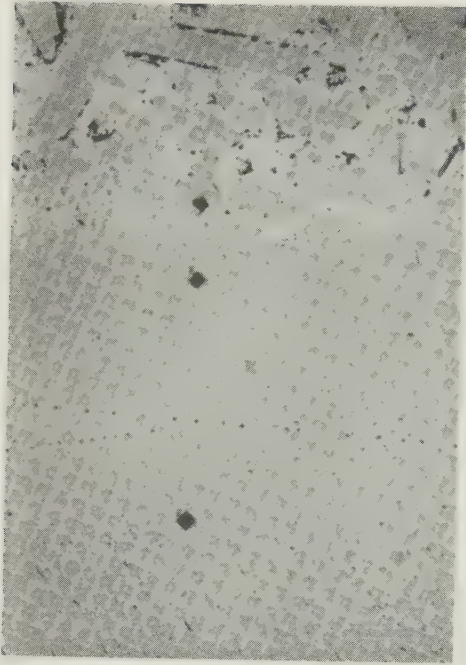


FIG. IV-17 : *Micrographie*
(230 x)

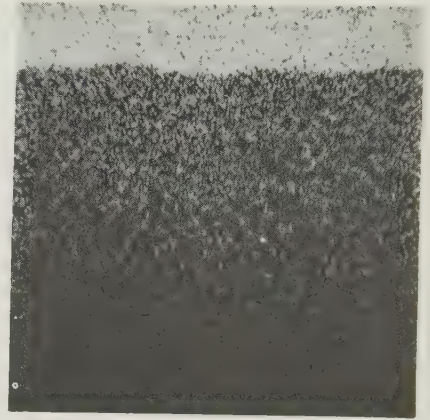


FIG. IV-18 : *Image X en Aluminium*
(100 μ x 100 μ)

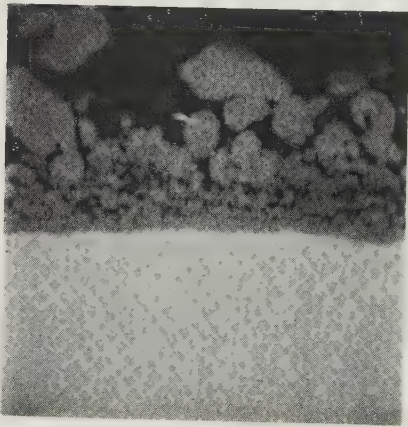


FIG. IV-19 : *Image X en Aluminium*
(300 μ x 300 μ)

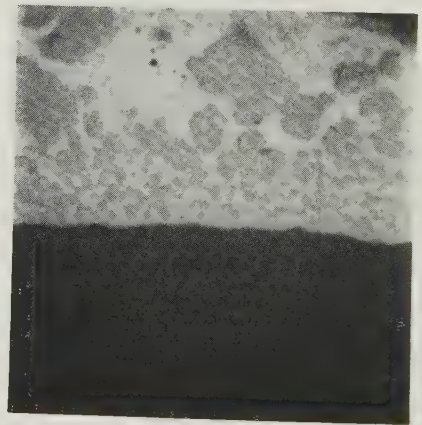


FIG. IV-20 : *Image X en Titane*
(300 μ x 300 μ)

Des mesures de microdureté et des images X réalisées à la microsonde (fig. IV-17, 18, 19, 20) ont permis de constater une diffusion très rapide de l'aluminium dans le substrat. Cette diffusion provoque un durcissement très important du titane dont la dureté Vickers sous une charge de 40 g atteint 520 kg/mm² en surface alors que la dureté du composé TiAl₃ est de 740 kg/mm² et celle du titane commercial utilisé 270 kg/mm².

Les contraintes qui apparaissent ne peuvent donc être relâchées que par la rupture de la couche de composé et il ne se forme pas de revêtement adhérent.

IV-5. REMARQUE SUR LE PROCEDE DE TREMPAGE GENERALEMENT UTILISE

Nous avons vu (chapitre II) que le procédé de réalisation de revêtement par trempage généralement utilisé consiste en deux opérations : le trempage proprement dit est réalisé pendant une courte durée à des températures inférieures à la température critique. Il se forme donc essentiellement une couche biphasée de petits grains de NbAl₃ dans une matrice d'aluminium. Ces trempages sont de courte durée car la formation de la couche biphasée est très rapide. Le recuit que subit la plaque après le trempage a pour but de transformer l'aluminium de la couche biphasée en NbAl₃. La couche ainsi obtenue n'est en général pas très uniforme, en outre, la taille et la cohérence de ses grains sont plus faibles que celles des grains des couches formées au-dessus de la température critique.

Tableau IV-1

Valeurs des épaisseurs minimales et maximales des couches biphasées formées par trempage de niobium écroui dans un bain d'aluminium saturé en niobium

Température °C	Durée h	Epaisseur minimale (microns)	Epaisseur maximale (microns)
1175	1	750	1000
1175	2	1400	2200
1175	1	840	1150
1175	2	1600	1700
1150	1	750	840
1150	2	1300	1400
1150	1	670	750
1150	2	1500	1750
1100	0,5	250	420
1100	1	1100	1200
1100	1,5	1150	1750
1050	0,5	1000	1200
1000	0,25	1000	1250
1000	0,5	1500	1800
1000	0,25	830	1000
1000	0,5	1500	1900
900	0,5	600	850
900	1	1750	2000
800	0,5	-	-
800	1	-	-

Tableau IV-2

Valeurs des épaisseurs minimales et maximales des couches biphasées formées par trempage de niobium recristallisé dans un bain d'aluminium saturé en niobium

Température °C	Durée h	Epaisseur minimale (microns)	Epaisseur maximale (microns)
1150	0,5	330	450
1150	1	670	1150
1000	0,25	300	500
1000	0,5	800	1000
900	0,5	200	500
900	1	1250	1400

Tableau IV-3

Valeurs des épaisseurs minimales et maximales des couches biphasées formées par trempage, dans un bain d'aluminium à 1000°C, de niobium restauré par recuit sous vide de 1 heure à 1000°C

Durée h	Epaisseur minimale (microns)	Epaisseur maximale (microns)
0,25	250	500
0,25	370	500
0,5	750	920

Tableau IV-4

*Épaisseurs des couches de Nb₂Al et NbAl₃
formées au cours des expériences de trempage*

Température °C	Durée	Épaisseur NbAl ₃ en microns	Épaisseur Nb ₂ Al en microns
1200	15 mn	20	-
1200	2 h	60	1
1200	3 h 35	70	1,5
1200	5 h 30	95	1,8
1200	8 h	120	1,8
1200	10 h	122	2,3
1200	16 h	160	3
1200	24 h 35	200	3
1200	30 h 20	220	3,5
1250	2 h 05	70	1,5
1250	4 h 05	95	2
1250	5 h 30	115	2,5
1250	8 h	135	3
1250	10 h 05	150	3
1250	12 h	165	3,5
1250	15 h 20	190	4,5
1250	20 h	210	4,5
1250	28 h 40	255	6
1250	31 h 20	255	6
1250	40 h 35	300	7
1250	64 h 35	380	7,5
1300	1 h 05	65	1,5
1300	2 h	90	2,25
1300	4 h	120	3
1300	5 h	135	3,5
1300	6 h	145	3,5
1300	8 h	160	4,5
1300	13 h	210	5,5
1300	21 h 45	270	4
1400	2 h	115	4
1400	2 h 45	130	4
1400	8 h	210	6
1400	16 h	320	9

CHAPITRE V

TREMPAGES DE NIOBIUM DANS DES BAINS D'ALUMINIUM ALLIÉ TREMPAGES D'ALLIAGES DE NIOBIUM

-000-

De nombreuses études sur les revêtements du niobium ont montré que l'addition de tiers éléments au revêtement peut améliorer considérablement ses propriétés protectrices. Nous avons réalisé des trempages de niobium dans des bains d'aluminium allié afin de préciser l'influence des additions au bain sur le processus de formation des revêtements.

Il est bien connu également que les caractéristiques des revêtements formés sur les alliages de niobium, leurs structures, leurs résistances à l'oxydation, varient selon la nature de l'alliage. Aucune interprétation de ces variations n'ayant été donnée, nous avons réalisé des trempages d'alliages de niobium dans des bains d'aluminium pour mettre en évidence le rôle des éléments d'addition au substrat sur les mécanismes de formation et les structures des revêtements.

L'ensemble des expériences réalisées permet de confirmer l'influence déterminante des caractéristiques mécaniques du substrat, il montre également que l'énergie interfaciale $NbAl_3$ solide/aluminium liquide peut jouer un rôle dans certains cas.

V-1. ADDITIONS AU BAIN D'ALUMINIUM

Différents éléments ont été ajoutés au bain d'aluminium : du chrome, du titane, du silicium et du molybdène. La présence dans le revêtement des trois premiers éléments améliore sa résistance à l'oxydation [19, 22, 40]. Le molybdène améliore la résistance à l'érosion de certains revêtements du tantale [41].

L'action de ces éléments sur la structure des revêtements est très différente. L'addition de chrome, titane et molybdène a pour effet d'élever la température critique à laquelle se forme un revêtement adhérent. L'addition de silicium a l'effet contraire.

V.1.1. Additions de chrome, titane, molybdène

V.1.1.1. Additions de chrome

Des trempages de plaquettes de niobium ont été réalisés à 1250, 1300, 1350, 1400°C dans des bains d'aluminium, saturés en niobium et contenant 9, 13, 17 % de chrome. Tous les pourcentages d'addition sont les pourcentages massiques par rapport à l'aluminium.

En présence de chrome, quelle que soit sa concentration, la température critique, à laquelle un revêtement adhérent se forme, est de 1400°C.

A cette température, il y a formation d'un revêtement de structure identique à celle des revêtements obtenus en l'absence de chrome. L'analyse à la microsonde montre que le revêtement contient très peu de chrome: de l'ordre de 0,5 % en masse irrégulièrement réparti.

A 1250, 1300, 1350°C, la plaquette de niobium est très rapidement attaquée et passe dans le bain sous forme de petits grains de NbAl_3 . L'examen micrographique d'une section polie permet d'observer à la surface de la plaquette (fig. V-1)

- une couche de grains orientés de NbAl_3 , adjacente au métal, alors que pour les trempés dans de l'aluminium sans chrome, cette couche est formée de grains équiaxes,

- une deuxième zone biphasée constituée de grains de NbAl_3 dans une matrice d'aluminium. Ces grains ont des formes polyhédriques. Pour mieux observer ce phénomène, une plaquette de niobium a été trempée 30 secondes à 1250°C dans un bain contenant 75 grammes d'aluminium et 25 grammes de chrome, puis recuite 4 heures à 1250°C en dehors du bain, pour permettre le grossissement des grains de NbAl_3 de la couche biphasée. Après ce recuit, ces grains (fig. V-2) ont des formes nettement polyhédriques. Warren [42], dans une étude sur le frittage en phase liquide, a observé également des formes polyhédriques de grains. Il attribue cette géométrie à l'anisotropie de l'énergie interfaciale du cristal. Les études de Whalen et Humenick [43], Sarian et Weart [44], Herring [45] confirment cette interprétation et montrent que l'énergie interfaciale cristal-liquide est très sensible à l'action des impuretés ou de la température.

L'effet des additions de chrome au bain modifie donc la réactivité de l'aluminium puisque la couche adhérente de NbAl_3 adjacente au métal change d'aspect et l'énergie interfaciale NbAl_3 solide/aluminium liquide puisque la forme des grains devient polyhédrique.

ADDITION DE CHROME AU BAIN



FIG. V-1 : Echantillon trempé
5 mm à 1250°C - Interface
Lumière polarisée (750 ×)



FIG. V-2 : Echantillon trempé 30 secondes
puis recuit 4 h à 1250°C en dehors du bain
Zone biphasee
Lumière polarisée (100 ×)

V.1.1.2. Addition de titane

Des trempages de plaquettes écrouies de niobium ont été réalisées à 1300, 1350 et 1400°C dans des bains d'aluminium saturés en niobium et contenant 8 % de titane. A 1300°C, la plaquette est rapidement attaquée et passe dans le bain sous forme de grains de $NbAl_3$. L'aspect de la zone biphasée ainsi obtenue (fig. V-3) en présence du titane diffère cependant de celui des zones biphasées obtenues dans des bains exempts de titane, lorsqu'il y a disparition rapide de la plaquette, c'est-à-dire au-dessous de la température critique de 1200°C. En effet, la couche adjacente au métal est biphasée elle aussi, épaisse et formée de grains très fins. La seconde couche externe est constituée de grains nettement plus gros.

A 1350 et 1400°C, il y a formation d'un revêtement adhérent, de structure semblable à celle obtenue dans un bain exempt de titane. La concentration en titane est variable dans la couche formée (fig. V-4 et 5). Elle est de 5 à 6 % dans la zone externe du revêtement, mais nulle dans la zone interne.

L'addition de titane au bain semble donc modifier la réactivité de l'aluminium.

V.1.1.3. Addition de molybdène

Des trempages de plaquettes écrouies de niobium ont été réalisées à 1300 et 1350°C, dans un bain d'aluminium saturé en niobium et contenant 8 % en masse de molybdène. A ces températures, il y a disparition de la plaquette. Les observations permettent de conclure, comme dans le cas d'addition de chrome au bain, à une modification de la tension interfaciale $NbAl_3$ solide/aluminium liquide. En effet, les grains de $NbAl_3$ de la zone biphasée ont aussi des formes polyédriques.

V.1.1.4. Conclusion

Nous avons donc constaté qu'en ajoutant du chrome, du titane et du molybdène au bain d'aluminium saturé en niobium, la température critique s'élève. Pour les trempages réalisés à des températures inférieures à la température critique :

- Dans le cas d'addition de chrome et de titane, la structure de la couche adjacente au métal est différente de celle obtenue au cours des trempages au-dessous de 1200°C dans de l'aluminium sans addition.

- Dans le cas d'addition de chrome et de molybdène, la forme des grains de la zone biphasée devient polyédrique.

Il semble donc que les additions au bain modifient sa réactivité et (ou) la tension interfaciale $NbAl_3$ solide/aluminium liquide. Ces deux modifications entraînent l'élévation de la température critique. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce fait :

- ou bien la réactivité de l'aluminium additionné de chrome est plus grande que celle de l'aluminium pur et les contraintes qui se développent lors de la croissance de la couche initiale ne peuvent être absorbées par le substrat. La température doit donc être plus élevée pour que la couche ne se morcelle pas et reste adhérente.



FIG. V-3 : Echantillon trempé 15 mn
à 1300°C - Zone biphasee
Lumière polarisée (70 x)

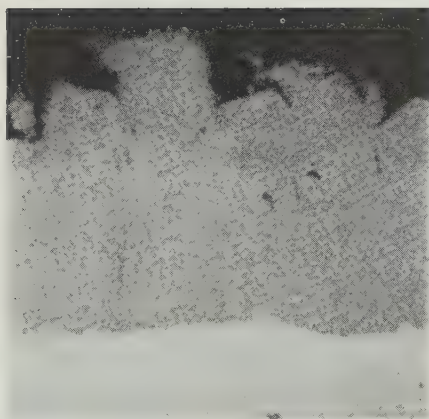


FIG. V-4 : Echantillon trempé 6 h à 1350°C
Image X en Niobium
(300 μ x 300 μ)

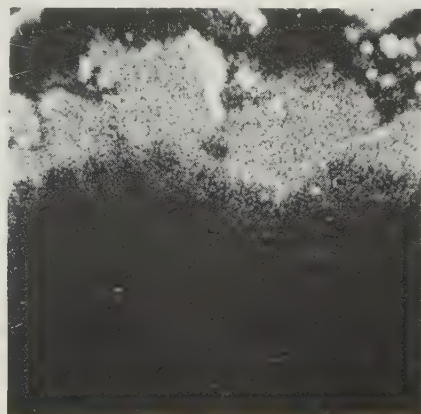


FIG. V-5 : Echantillon trempé 6 h à 1350°C
Image X en Titane
(300 μ x 300 μ)

- ou bien l'addition de chrome au bain abaisse l'énergie interfaciale NbAl_3 solide/aluminium liquide, la pénétration de l'aluminium se fait alors facilement dans les joints de grains de la couche de NbAl_3 adjacente au métal et la dissolution de la couche initiale observée lors des trempages dans des bains d'aluminium pur, à des températures inférieures à 1200°C , se produit également à température plus élevée.

V.1.2. Additions de silicium

Des trempages de plaquettes de niobium ont été réalisés dans des bains d'aluminium saturés en niobium et contenant 4 et 12 % de silicium.

V.1.2.1. Additions de 4 % de silicium

Des trempages de plaquettes écrouies de niobium ont été réalisées à 900, 1100, 1150, 1200, 1250°C . Le tableau V-1 donne le détail des expériences réalisées et leurs résultats.

Tableau V-1

Détail et résultats des trempages réalisés dans des bains à 4 % de silicium

Température $^\circ\text{C}$	Durée h	Résultats	Epaisseur (microns) zone équiaxe	Epaisseur (microns) zone basaltique	Epaisseurs	
					minimale (microns)	maximale (microns)
1250	1	couche adhérente	45	15	55	65
1250	4	couche adhérente	60	40	90	110
1250	9,5	couche adhérente	80	55	120	150
1250	13,5	couche adhérente	100	80	170	190
1200	2	couche adhérente	80	15	90	100
1200	6	couche adhérente	100	20	110	130
1200	8	couche adhérente	90	45	120	150
1150	0,5	couche adhérente	25	8	30	40
1150	1	couche adhérente	50	10	55	70
1150	6	couche adhérente	80	40	110	130
1100	4	couche non adhérente à gros grains	-	-	100	120
900	1	couche non adhérente à petits grains	-	-	400	600

La structure des couches varie considérablement avec la température. A 900°C (fig. V-6), on observe la même structure qu'en l'absence de silicium ; l'épaisseur de la couche biphasée est cependant nettement plus faible qu'en l'absence de silicium.

A 1100°C (fig. V-7), à la surface du niobium, se forment de petits grains de composé NbAl_3 qui se détachent. Ils coalescent ensuite pour former de gros grains qui, par endroits, emprisonnent une certaine quantité d'aluminium.

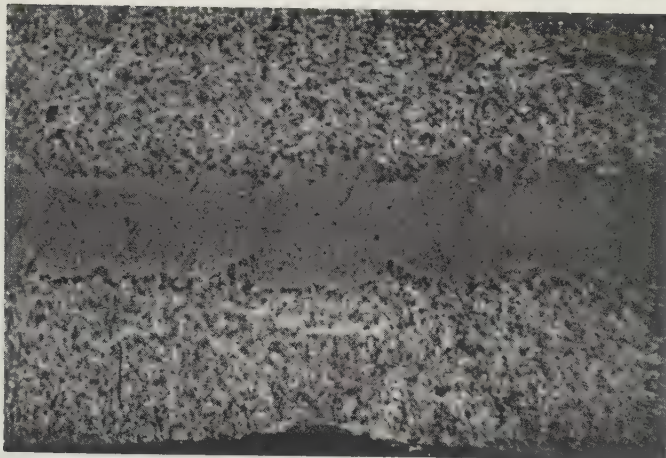


FIG. V-6 : Echantillon trempé 1 h à 900°C
Attaque rapide (45 ×)
Lumière polarisée

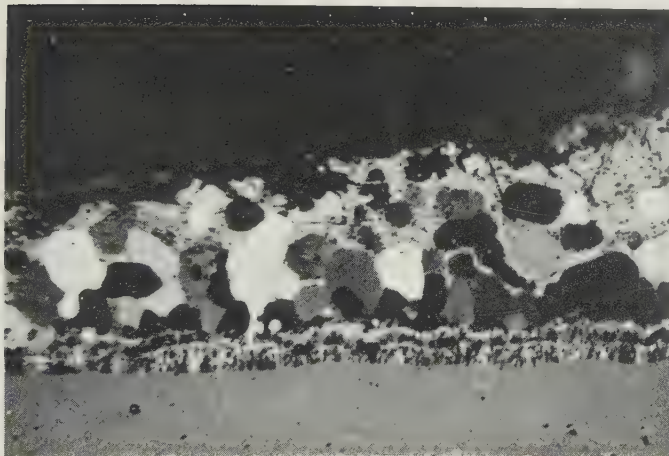
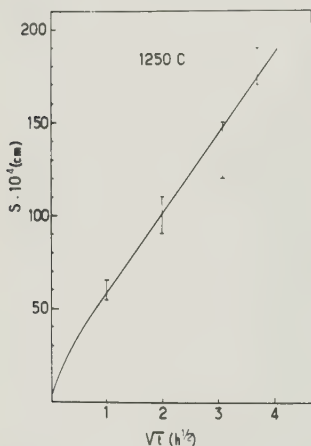


FIG. V-7 : Echantillon trempé 4 h à 1100°C
Coalescence (135 ×)
Lumière polarisée

A 1150, 1200, 1250°C, on obtient des couches adhérentes de structures plus complexes que celles obtenues en l'absence de silicium. Des examens micrographiques et des images X réalisées au microanalyseur à sonde électronique (figures V-8 à V-11) montrent que le revêtement est constitué successivement, en partant du niobium, par :

- une mince couche de composé Nb_2Al ,
- une deuxième couche plus importante de grains basaltiques de NbAl_3 ,
- une troisième couche fine et irrégulière de siliciure de niobium Nb_5Si_3 contenant environ 1 % d'aluminium en masse,
- une quatrième couche de gros grains de NbAl_3 .

Pour les courtes durées de trempage, l'épaisseur de la zone basaltique est très faible, elle croît ensuite au cours du trempé. La taille des grains de la zone externe équiaxe augmente aussi au cours du trempage.



Les valeurs des épaisseurs des couches de NbAl_3 mesurées à 1250°C ont été reportées sur la figure V-12.

La cinétique de la croissance de la couche est d'abord très rapide, puis la loi de croissance devient parabolique en fonction du temps. La vitesse de croissance, calculée en régime diffusional, est légèrement inférieure à la vitesse correspondante obtenue en l'absence de silicium : $43 \mu/\sqrt{h}$ au lieu de $48 \mu/\sqrt{h}$.

Compte tenu de la dispersion des mesures et du petit nombre d'expériences réalisées, on peut conclure que la présence de silicium n'affecte pas les paramètres de la diffusion dans le composé NbAl_3 . La cinétique de croissance de la couche de Nb_2Al n'est pas non plus affectée par l'addition de silicium au bain.

FIG. V-12 : Epaisseur des couches formées sur niobium par trempage à 1250°C dans un bain à 4 % de silicium

Les caractéristiques de croissance des couches obtenues à 1150 et 1200°C sont les mêmes qu'à 1250°C.

ADDITION DE 4 % DE SILICIUM AU BAIN
ECHANTILLON TREMPÉ 13 h 30 A 1250°C



FIG. V-8 : *Micrographie*
Lumière polarisée (120 ×)

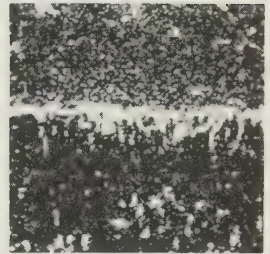


FIG. V-9 : *Image X en Silicium*
(300 μ × 300 μ)



FIG. V-10 : *Image X en Aluminium*
(300 μ × 300 μ)

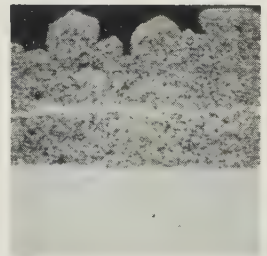


FIG. V-11 : *Image X en Niobium*
(300 μ × 300 μ)

V.1.2.2. Addition de 12 % de silicium

A 1200, 1250 et 1300°C, des trempages de plaquettes de niobium écroui ont été réalisés. Les structures des couches (figures V-13 à V-16) ne diffèrent de celles obtenues dans des bains à 4 % de silicium que par le fait que la fine couche intermédiaire de siliciure est remplacée par une zone importante dans laquelle se trouvent de gros pores qui contiennent des mélanges Al-Si-Nb de proportions très variables, et des précipités d'un siliciure qui correspond à la formule NbSi₂ où une partie du silicium a été remplacée par de l'aluminium. La composition massique de ces précipités est : 62 % Nb, 30 % Si, 8 % Al. Les valeurs des épaisseurs de chacune des couches sont rassemblées dans le tableau V-2.

Tableau V-2

Épaisseur des différentes couches formées dans un bain à 12 % de silicium pour différents temps et températures

Température °C	Durée h	Épaisseur zone basaltique	Épaisseur zone poreuse	Épaisseur zone gros grains	Épaisseur minimale (microns)	Épaisseur maximale (microns)
1300	1	15	5	90	95	115
1300	4	30	50	90	160	185
1300	14 h 15	50	140	110	275	310
1250	1 h 15	20	5	80	90	105
1250	4	40	40	80	140	175
1250	8	55	55	90	175	200
1200	1	10	5	50	65	80
1200	4	25	25	65	115	125

Elles diffèrent des valeurs obtenues en l'absence de silicium. La cinétique de croissance, en effet, est plus rapide pour les trempés de courte durée. La zone externe constituée de grains équiaxes est très importante au début du trempé, mais grossit peu ensuite. La zone poreuse et la zone basaltique au contraire croissent avec la durée du trempé.

V.1.2.3. Interprétation des résultats

L'ensemble des résultats obtenus avec des additions de silicium au bain peut s'interpréter de la façon suivante : lors du trempage d'une plaquette écrouie de niobium dans le bain, quelle que soit la température pendant les premiers instants du traitement, il se forme une zone biphasée de grains de NbAl₃ ; car les contraintes, exactement comme dans le cas des trempages de niobium écroui dans des bains exempts de silicium, ne peuvent être absorbées par le substrat. La présence de silicium dans le bain n'affecte donc pas les mécanismes de morcellement et de dislocation de la couche initiale, mais dès 1100°C, elle a pour effet de faire coalescer rapidement les



FIG. V-13 : Echantillon trempé 14 h 15 à 1300°C
Lumière polarisée (135 ×)

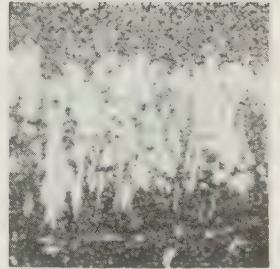


FIG. V-14 : Echantillon trempé 8 h
à 1250°C - Image X en Silicium
(200 μ × 200 μ)



FIG. V-15 : Echantillon trempé
8 h à 1250°C - Image X en Aluminium
(200 μ × 200 μ)

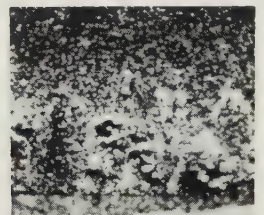


FIG. V-16 : Echantillon trempé
8 h à 1250°C - Image X en Niobium
(200 μ × 200 μ)

grains de NbAl_3 de la zone biphasée. Il se forme donc une barrière de grains de NbAl_3 qui isole la plaquette du bain. Le liquide emprisonné entre cette barrière et le niobium réagit pour former du composé NbAl_3 et un siliciure. La zone riche en siliciure est d'autant plus importante que le bain est riche en silicium. Ceci explique la différence d'épaisseur de la zone riche en silicium dans les revêtements, selon qu'ils sont formés dans un bain à 4 ou 12 % de silicium.

La vitesse d'apport de l'aluminium à la surface du niobium diminue donc progressivement et la capacité de déformation devient donc suffisante dès 1150°C pour qu'une couche adhérente à grains basaltiques se forme. La croissance du revêtement se poursuit ensuite par diffusion en volume des atomes d'aluminium. Comme en l'absence de silicium, au cours du trempage, la recristallisation du composé se produit et la taille des grains équiaxes de la zone externe augmente.

Au-dessous de 1100°C , les grains de la zone biphasée ne coalescent pas. Le revêtement est donc constitué par une zone biphasée constituée d'une dispersion de grains de NbAl_3 dans une matrice d'aluminium. Néanmoins, la vitesse de croissance de la zone biphasée est moins grande.

L'addition de silicium au bain produit donc deux effets :

- elle favorise la coalescence des grains de NbAl_3 , au-dessus de 1100°C ,
- elle ralentit la vitesse de croissance de la zone biphasée formée à plus basse température.

On peut attribuer ces deux effets à l'augmentation de l'énergie interfaciale NbAl_3 solide/aluminium liquide : la pénétration de l'aluminium dans les joints de grains de la couche de composé et par conséquent la dislocation de celle-ci sont alors ralenties. Au-dessous de 1100°C , il en résulte que la vitesse de croissance de la zone biphasée est plus faible. En outre, à partir de 1100°C , les grains de NbAl_3 qui se détachent du substrat lorsqu'ils se rencontrent, coalescent, l'énergie interfaciale NbAl_3 solide/aluminium liquide étant devenue supérieure à la moitié de l'énergie interfaciale NbAl_3 solide/ NbAl_3 solide.

V-2. TREMPAGES D'ALLIAGES BINAIRES DE NIOBIUM

Plusieurs alliages binaires fournis par la Société Pechiney ou préparés au laboratoire par fusion au four à bombardement électronique, ont été étudiés. Les éléments ajoutés au niobium sont les plus utilisés dans les alliages industriels : titane, zirconium, vanadium, tantale, molybdène, tungstène. Les compositions des différents alliages, les conditions opératoires et les résultats de ces trempes sont reportés dans le tableau V-3.

On observe, pour chaque alliage, comme pour le niobium pur, l'existence d'une température critique à partir de laquelle un revêtement adhérent se forme. Au-dessous de la température critique, les résultats sont plus complexes :

- à basse température, on observe l'attaque rapide de la plaquette qui passe dans le bain sous forme de petits grains de NbAl_3 ,
- aux températures proches de la température critique, on observe :
 - . la formation d'une couche adhérente mais dont la partie externe passe progressivement dans le bain sous forme de gros grains de NbAl_3 ,
 - . la coalescence des grains de NbAl_3 qui se détachent du substrat et forment une barrière imperméable à l'aluminium.

Ces observations sont valables pour tous les alliages, mais certains phénomènes sont plus nettement apparents sur tel ou tel alliage. Nous présenterons donc chaque type de structure obtenue en utilisant les exemples les plus caractéristiques.

V.2.1. Description des différentes structures obtenues

V.2.1.1. Trempages d'alliages à la température critique et au-dessus

Le tableau V-3 montre que pour l'alliage à 30 % de tantale, la température critique est de 1200°C et pour l'alliage à 15 % de tungstène, la température critique est de 1400°C .

A ces températures, un revêtement adhérent se forme (figures V-17 et 18) dont l'aspect micrographique est identique à celui des revêtements obtenus sur du niobium pur. Le revêtement est constitué par une zone externe de gros grains équiaxes de NbAl_3 , une zone interne de grains basaltiques et une fine couche de composé Nb_2Al . Dans le cas de l'alliage niobium-tantale, la couche de Nb_2Al est très irrégulière ; Kofstad et Espevik [46] ont également noté l'irrégularité de la couche de sous-aluminiure de tantale lors de la formation de revêtement par trempage du tantale dans l'aluminium.

Les images obtenues à la microsonde (figures V-19 et 20) et la courbe représentée sur la figure V-21 donnant la variation de la concentration de chaque élément dans le revêtement, montrent que la concentration de l'élément d'alliage est constante dans la zone interne du revêtement et correspond environ à la moitié de la concentration de cet élément dans le substrat. Dans la zone externe, la concentration de l'élément d'alliage décroît par suite de la diffusion due au gradient de concentration de cet élément entre la couche et le bain.

Des structures identiques et des variations identiques de composition de l'élément d'alliage dans la couche de NbAl_3 sont observées pour tous les alliages au-dessus de leur température critique.

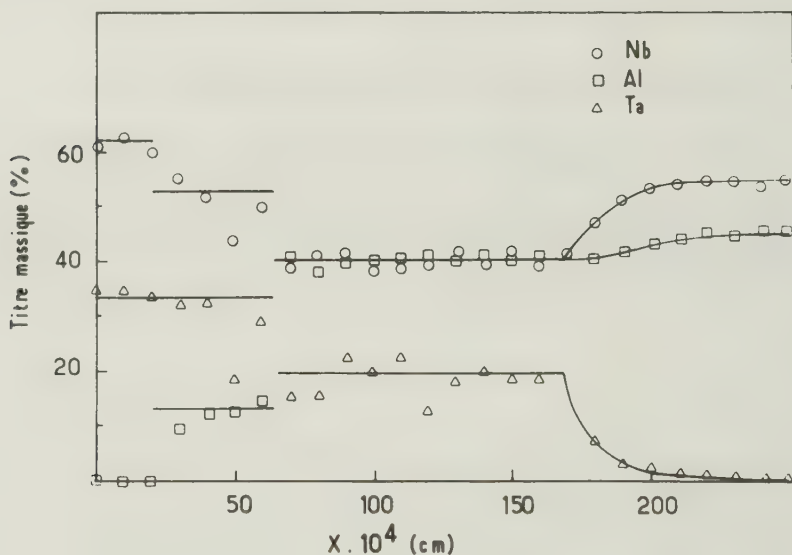


FIG. V-21

Courbe concentration-distance obtenue dans un revêtement formé par trempage d'un alliage Nb 30 Ta pendant 16 heures à 1350°C



FIG. V-17 : Echantillon Nb 15 W
trempé 4 h à 1400°C

Lumière polarisée (135 ×)

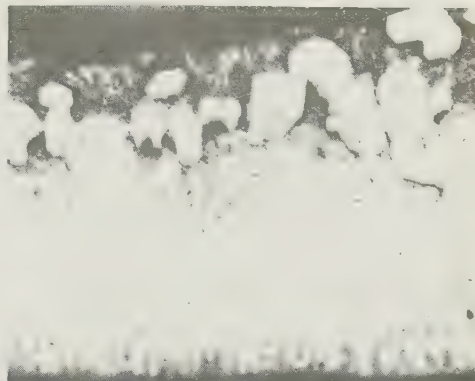


FIG. V-18 : Echantillon Nb 30 Ta
trempé 16 h à 1350°C

(150 ×)

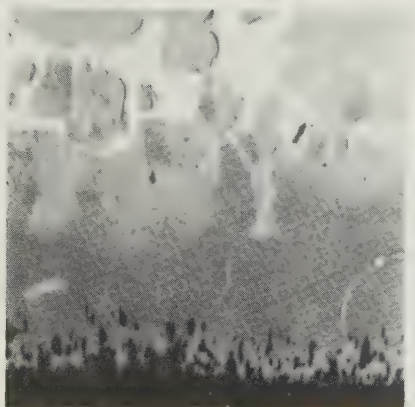


FIG. V-19 : Echantillon Nb 30 Ta
trempé 16 h à 1300°C

Image électronique

(300 μ × 300 μ)

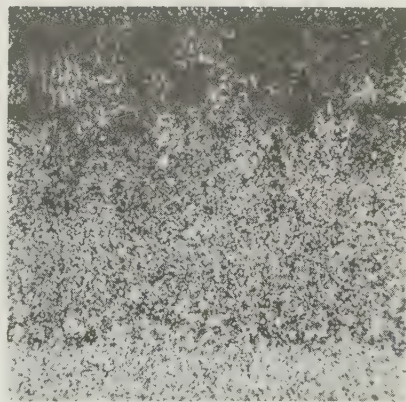


FIG. V-20 : Echantillon Nb 30 Ta
trempé 16 h à 1300°C

Image X en Tantale

(300 μ × 300 μ)

V.2.1.2. Trempages d'alliages au-dessous de la température critique

Divers phénomènes peuvent se produire :

- attaque rapide de la plaquette. La figure V-22 représente la micrographie d'un alliage niobium-zirconium trempé à une température nettement inférieure à sa température critique. Il y a deux zones biphasées : une zone interne à grains très fins de NbAl_3 et une zone externe à grains plus gros. La concentration en zirconium des grains fins correspond à la moitié environ de la concentration de cet élément dans le substrat. Les zones à gros grains contiennent très peu de zirconium.

- attaque ralentie de la plaquette. La figure V-23 représente la micrographie d'un alliage de zirconium trempé dans un bain à une température légèrement inférieure (50°C) à sa température critique. Une couche adhérente se forme, des cristaux basaltiques apparaissent dans la zone interne du revêtement, une fine couche de composé Nb_2Al est décelable, mais les gros grains de la zone externe équiaxe se détachent du revêtement et passent dans le bain. Ces gros grains détachés du revêtement contiennent très peu de zirconium alors que la zone interne du revêtement a une teneur qui correspond à la moitié de la teneur de l'alliage.

La figure V-24, qui représente un alliage de zirconium trempé à sa température critique, permet de bien observer la différence qui existe entre la structure d'un revêtement adhérent et celle qui correspond à l'attaque ralentie.

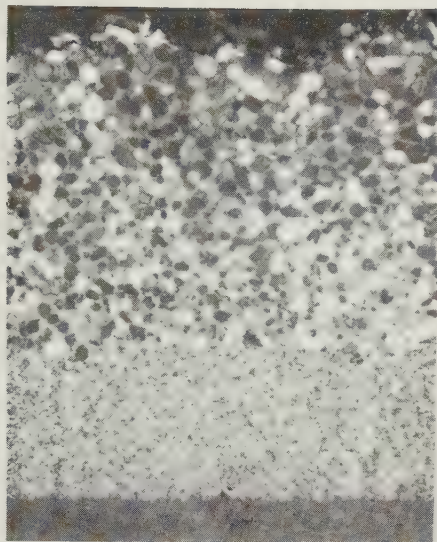


FIG. V-22 : Echantillon Nb 7 Zr trempé
1 heure à 1250°C - Attaque rapide
Lumière polarisée (60 ×)



FIG. V-23 : Echantillon Nb 4 Zr trempé
1 heure à 1250°C - Attaque lente
Lumière polarisée (330 ×)

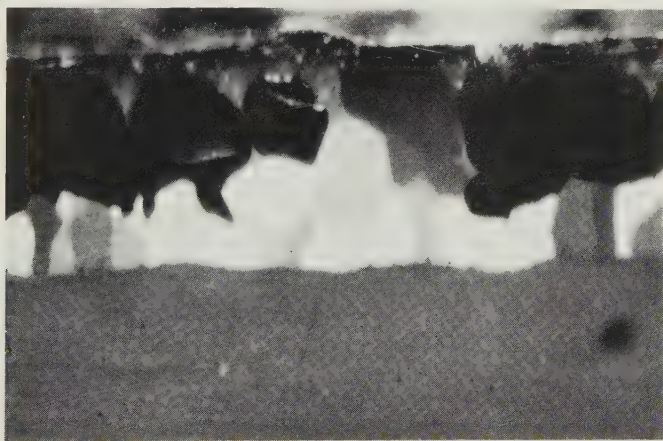
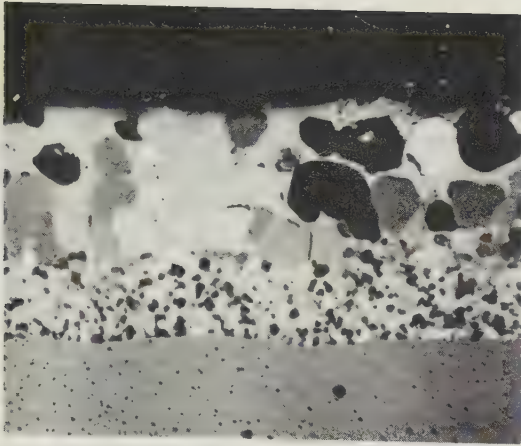


FIG. V-24 : Echantillon Nb 1 Zr trempé 1 heure à 1250°C
revêtement adhérent
Lumière polarisée (230 ×)

- Coalescence. Les figures V-25 et 26 représentent des micrographies des couches d'aluminiures formées sur un alliage de niobium à 0,5 % de titane trempé à une température proche de sa température critique. On observe qu'il se forme d'abord des petits grains de NbAl_3 qui se détachent du substrat. Ces grains coalescent ensuite pour former de gros grains de NbAl_3 qui, progressivement, constituent une barrière à la pénétration de l'aluminium du bain. L'aluminium emprisonné entre la couche à gros grains et le substrat continue à réagir avec le métal et il se forme ainsi des revêtements compacts. L'aspect de ces revêtements (fig. V-27) est différent de celui des revêtements formés à la température critique et au-dessus. Il n'y a plus de sous-couche interne à grains basaltiques. Elle est remplacée par une sous-couche interne à grains équiaxes.



V-25 : Echantillon Nb 0,5 Ti trempé
4 heures à 1200°C
Lumière polarisée (135 ×)

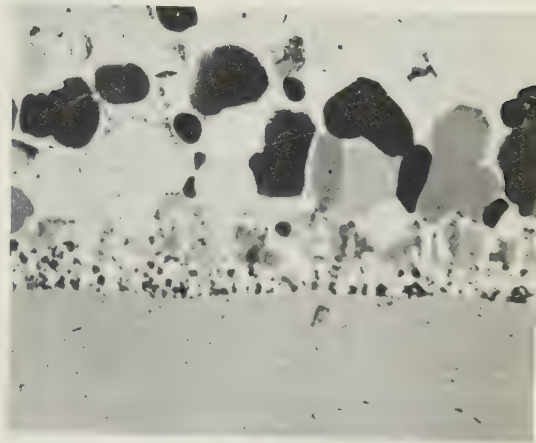


FIG. V-26 : Echantillon Nb 0,5 Ti trempé
8 heures à 1200°C
Lumière polarisée (135 ×)



FIG. V-27 : Echantillon Nb 5 W trempé 16 heures à 1300°C
Lumière polarisée (135 ×)

V.2.2. Cinétique de croissance des couches adhérentes

Les valeurs des épaisseurs des revêtements adhérents sont rassemblées dans le tableau V-3 et reportées sur les figures (V-28 à V-37). On constate que la cinétique de croissance de NbAl_3 est assez peu modifiée par la présence de tiers élément. Par contre, la cinétique de croissance Nb_2Al est plus rapide pour tous les alliages sauf pour l'alliage Nb-15 W.

V.2.3. Interprétation des résultats

V.2.3.1. Relation entre la microdureté de l'alliage et sa température critique

Dans le tableau V-4 ont été rassemblées les valeurs des microduretés des différents alliages après restauration et leur température critique. Ces valeurs sont reportées sur la figure V-38.

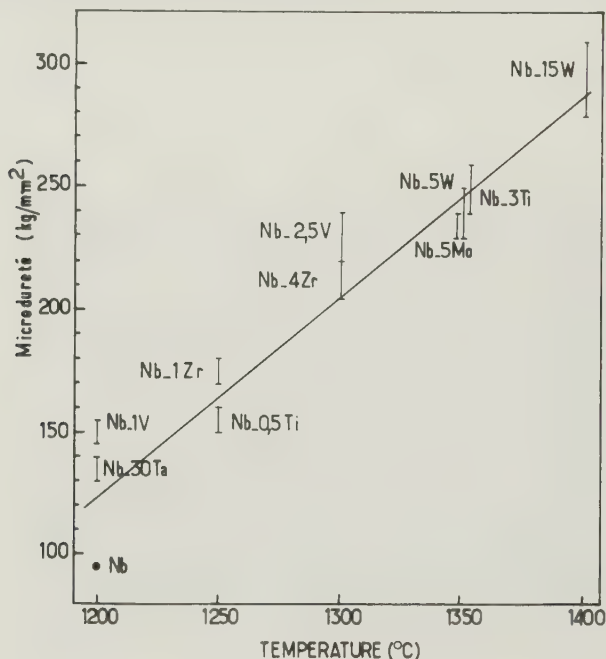


FIG. V-38

Relation entre la valeur de la microdureté de différents alliages et leur température critique

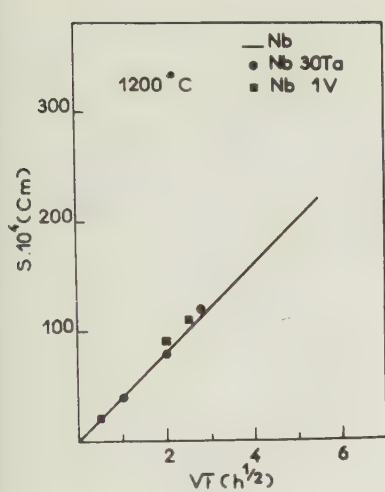


FIG. V-28

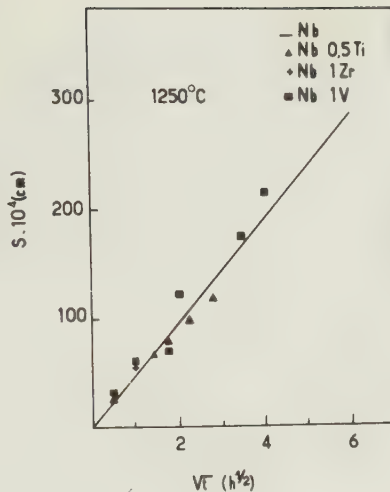


FIG. V-29

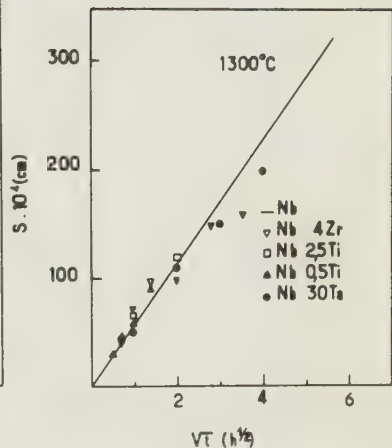


FIG. V-30

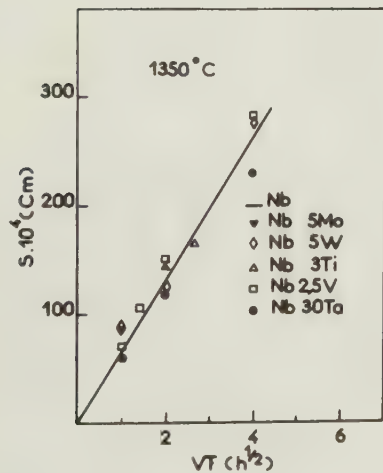


FIG. V-31

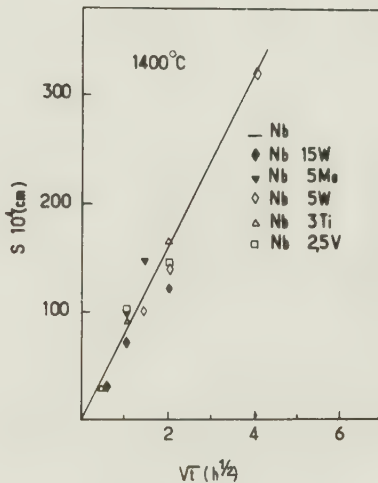


FIG. V-32

Épaisseur des couches de NbAl_3 formées pendant diverses durées de trempage à différentes températures sur des alliages de niobium. Les courbes correspondantes obtenues sur niobium ont été tracées

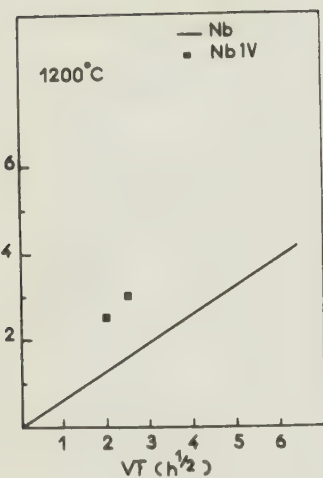


FIG. V-33

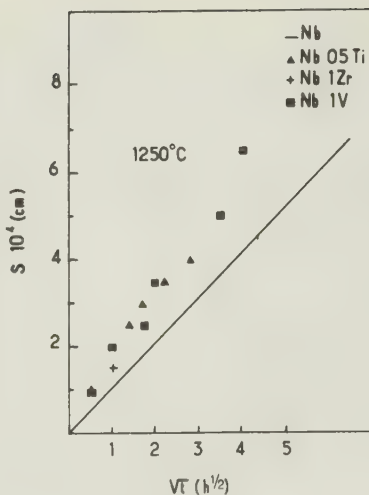


FIG. V-34

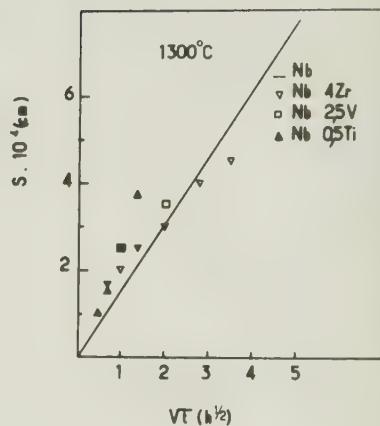


FIG. V-35

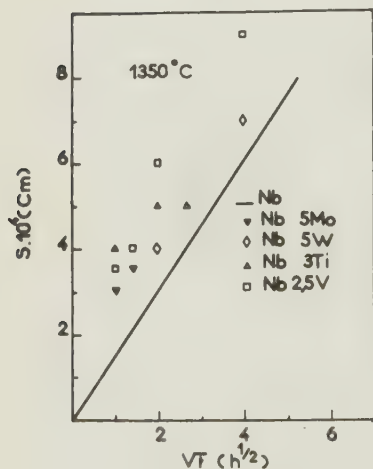


FIG. V-36

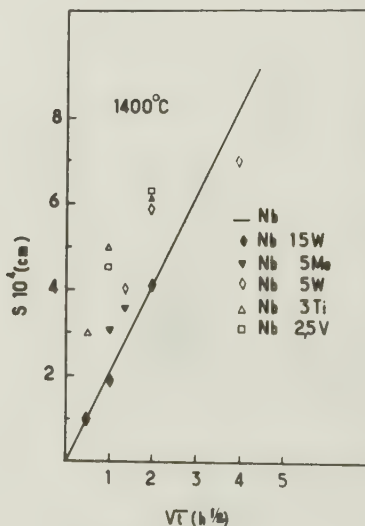


FIG. V-37

Epaisseur des couches de Nb_2Al formées pendant diverses durées de trempage à différentes températures sur divers alliages de niobium. Les courbes correspondantes obtenues sur le niobium ont été tracées

Tableau V-4

Valeur des microduretés Vickers mesurées sous une charge de 20 g sur les alliages de niobium restaurés et températures critiques de ces alliages

Alliage	Microdureté kg/mm ²	Température critique °C
Nb	95	1200
Nb 30 Ta	130-140	1200
Nb 1 V	145-155	1200
Nb0,5 Ti	150-160	1250
Nb 1 Zr	170-180	1250
Nb 4 Zr	205-220	1300
Nb2,5 V	110-240	1300
Nb 7 Zr	240-260	> 1300
Nb 5 Mo	230-240	1350
Nb 5 W	230-250	1350
Nb 3 Ti	240-260	1350
Nb 15 W	280-310	1400

On constate que la température critique croît avec la microdureté. Ce résultat confirme l'importance du rôle des caractéristiques mécaniques du substrat sur la structure des couches d'aluminures formées. L'élévation de la température critique des alliages les plus durs est alors compréhensible : pour que l'alliage puisse absorber une partie des contraintes qui se développent à la formation du revêtement, la température de traitement doit être d'autant plus élevée que la dureté de l'alliage est grande. En fait, il est assez surprenant que les microduretés à froid rendent aussi bien compte de la température critique de l'alliage : en effet, ce sont les caractéristiques mécaniques à la température critique qui sont déterminantes. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature les caractéristiques mécaniques des alliages employés à leur température critique, toutefois les résultats d'études ([35] et [36]) sur les caractéristiques mécaniques d'alliages binaires de niobium, voisins de ceux que nous avons utilisés, à différentes températures, semblent confirmer, aux hautes températures, la hiérarchie des caractéristiques mécaniques établie à froid.

V.2.3.2. Structures obtenues lors de trempages réalisés à des températures inférieures à la température critique

Attaque rapide. Pour les trempages d'alliages réalisés à des températures nettement inférieures à la température critique, on observe une attaque rapide de la plaquette. En effet, la capacité de déformation du substrat est faible et les contraintes de croissance provoquent le morcellement de la couche de NbAl₃ adjacente au niobium. Ce morcellement se fait en tout petits grains par suite de l'intensité des contraintes.

En outre, si l'élément ajouté au substrat se dissout dans le bain, il peut y avoir modification de la réactivité du bain et de la tension interfaciale NbAl₃ solide/aluminium liquide. En général, les additions métalliques au bain (cf. paragraphe I) semblent accélérer la rapidité de la disparition.

L'existence de deux zones biphasées dans le revêtement, l'une interne à petits grains et l'autre externe à gros grains, est difficile à expliquer. Ce phénomène, néanmoins, peut être mis en relation avec le fait que la zone à petits grains contient beaucoup de l'élément d'addition alors que la zone à gros grains en contient moins.

Attaque ralentie. Lorsque le trempage est réalisé à une température proche de la température critique, les contraintes de croissance sont assez peu importantes et ne provoquent que le morcellement de la partie externe de la couche où les tensions sont les plus grandes.

Ce phénomène s'observe mieux avec certains alliages qu'avec d'autres ou qu'avec le niobium pur. Il est donc probable que certains éléments d'addition tel le zirconium, ont un rôle spécifique dans ce processus d'attaque ralentie.

Coalescence. La coalescence observée lors des trempés d'alliages peut s'interpréter exactement de la même façon qu'en présence de silicium dans le bain. Par suite des contraintes de croissance, la couche initialement formée se morcelle, l'aluminium pénètre dans les joints de grains qui se détachent du substrat. Lorsque ces grains se rencontrent ensuite, ils coalescent par suite des valeurs relatives des énergies interfaciales NbAl₃ solide/aluminium liquide et NbAl₃ solide/NbAl₃ solide.

Une étude systématique de ce phénomène serait très complexe du fait de l'impossibilité d'obtenir directement les valeurs des énergies interfaciales. Ce phénomène est d'autant plus complexe que l'élément d'addition se dissout dans le bain et que la teneur en élément d'addition des grains de NbAl₃ évolue. Les valeurs des énergies interfaciales, par conséquent, évoluent au cours du temps et dans l'espace.

CONCLUSION

L'ensemble des études réalisées a permis de mettre en évidence les paramètres qui influent sur la structure des couches d'aluminium formées sur des substrats de niobium pur ou allié lorsqu'on les trempe dans des bains alliés ou non d'aluminium saturé en niobium :

- les tensions interfaciales de joints de grains et de l'interface solide-liquide,
- les contraintes qui apparaissent dans les couches du fait de la réaction de formation des aluminiums et qui dépendent de la capacité de déformation du substrat.

La principale conclusion pratique est que la température critique croît avec la dureté de l'alliage. Les recherches entreprises au laboratoire sur les revêtements d'alliages industriels de niobium confirment la validité de l'extrapolation des résultats obtenus sur les alliages binaires à des alliages plus complexes. Ainsi, un revêtement adhérent n'a pu être formé par trempage sur l'al-

liage WD 15 Pêchiney dont la microdureté est de 350 kg/mm^2 sous une charge de 20 grammes.

Par contre, on a pu former des revêtements adhérents par trempé sur les alliages W6 B et D9 de Pêchiney par trempé à 1400°C . La microdureté de ces alliages est respectivement de 245 et 285 kg/mm^2 sous une charge de 20 grammes. L'addition de silicium au bain a permis de former des revêtements adhérents sur ces alliages à 1350°C .

Tableau V-3

Résultats des trempés d'alliages binaires de niobium dans des bains d'aluminium saturés en niobium

Alliages	Température °C	Durée h	Epaisseur NbAl ₃ (microns)	Epaisseur Nb ₂ Al (microns)
Nb 5 Mo	1300	1	attaque rapide	-
Nb 5 Mo	1350	1	80-95	1-2
Nb 5 Mo	1400	1	95-110	2-4
Nb 5 Mo	1400	2	135-160	3-4
Nb 30 Ta	1150	1	attaque rapide	-
Nb 30 Ta	1200	1	30-50	irrégulière
Nb 30 Ta	1200	4	70-90	irrégulière
Nb 30 Ta	1300	8	110-130	irrégulière
Nb 30 Ta	1300	1	40-60	irrégulière
Nb 30 Ta	1300	4	100-120	irrégulière
Nb 30 Ta	1300	9	140-160	irrégulière
Nb 30 Ta	1300	16	190-210	irrégulière
Nb 30 Ta	1350	1	50-70	irrégulière
Nb 30 Ta	1350	4	110-130	irrégulière
Nb 30 Ta	1350	16	220-250	irrégulière
Nb 0,5 Ti	1200	2	coalescence	-
Nb 0,5 Ti	1200	4	coalescence	-
Nb 0,5 Ti	1200	8	coalescence	-
Nb 0,5 Ti	1250	0,25	20-30	1
Nb 0,5 Ti	1250	2	60-75	2-3
Nb 0,5 Ti	1250	3	70-90	2,5-3,5
Nb 0,5 Ti	1250	5	90-110	3-4
Nb 0,5 Ti	1250	8	110-130	3,5-4,5
Nb 0,5 Ti	1300	0,25	25-35	1
Nb 0,5 Ti	1300	0,5	40-55	1-2
Nb 0,5 Ti	1300	1	55-65	2-3
Nb 0,5 Ti	1300	2	80-95	3-4,5
Nb 3 Ti	1300	1	attaque rapide	-
Nb 3 Ti	1350	1	90-100	3-5
Nb 3 Ti	1350	4	135-160	4-6
Nb 3 Ti	1350	7	150-180	4-6
Nb 3 Ti	1400	0,25	20-40	2-4
Nb 3 Ti	1400	1	80-100	4-6
Nb 3 Ti	1400	4	150-180	5-7
Nb 1 V	1150	1	attaque rapide	-
Nb 1 V	1200	0,25	10-30	-
Nb 1 V	1200	4	80-100	2-3
Nb 1 V	1200	6,25	100-120	2-4
Nb 1 V	1250	0,25	20-40	1
Nb 1 V	1250	1	50-70	1-3
Nb 1 V	1250	3	80-100	2-3
Nb 1 V	1250	4	115-130	3-4
Nb 1 V	1250	12	160-190	4-6
Nb 1 V	1250	16	200-230	5-8

Tableau V-3

(Suite & Fin)

Alliage	Température °C	Durée h	Epaisseur NbAl ₃ (microns)	Epaisseur Nb ₂ Al (microns)
Nb 2,5 V	1200	0,5	attaque rapide	-
Nb 2,5 V	1200	1	attaque rapide	-
Nb 2,5 V	1250	1	attaque rapide	-
Nb 2,5 V	1300	1	60-75	2-3
Nb 2,5 V	1300	4	110-130	3-4
Nb 2,5 V	1350	1	60-80	3-4
Nb 2,5 V	1350	2	90-120	3-5
Nb 2,5 V	1350	4	140-160	5-7
Nb 2,5 V	1350	16	260-300	8-10
Nb 2,5 V	1400	1	90-110	4-5
Nb 2,5 V	1400	4	130-160	5-7
Nb 5 W	1250	1	attaque rapide	-
Nb 5 W	1300	0,1	coalescence	-
Nb 5 W	1300	0,25	coalescence	-
Nb 5 W	1300	1	coalescence	-
Nb 5 W	1300	3	coalescence	-
Nb 5 W	1300	4	coalescence	-
Nb 5 W	1300	16	coalescence	-
Nb 5 W	1350	4	120-135	3-5
Nb 5 W	1350	16	260-300	6-8
Nb 5 W	1400	2	80-120	5-7
Nb 5 W	1400	4	120-160	5-7
Nb 5 W	1400	16	300-340	5-9
Nb 15 W	1350	1	attaque rapide	-
Nb 15 W	1400	0,25	20-40	1-2
Nb 15 W	1400	1	60-80	2-3
Nb 15 W	1400	4	100-140	4-6
Nb 1 Zr	1200	15 mn	attaque lente	-
Nb 1 Zr	1200	2	attaque lente	visible
Nb 1 Zr	1250	1	50-65	1-2
Nb 4 Zr	1200	0,5	attaque rapide	-
Nb 4 Zr	1200	1	attaque rapide	-
Nb 4 Zr	1250	1	attaque lente	visible
Nb 4 Zr	1250	2	attaque lente	visible
Nb 4 Zr	1250	4	attaque lente	visible
Nb 4 Zr	1250	8	attaque lente	visible
Nb 4 Zr	1250	16	attaque lente	visible
Nb 4 Zr	1300	0,5	30-50	1-2
Nb 4 Zr	1300	1	60-80	1-3
Nb 4 Zr	1300	2	80-100	2-3
Nb 4 Zr	1300	4	90-110	2-4
Nb 4 Zr	1300	8	140-160	3-5
Nb 4 Zr	1300	12	150-170	3-6
Nb 7 Zr	1250	1	attaque rapide	-
Nb 7 Zr	1300	1	attaque lente	visible

CHAPITRE VI

DIFFUSION DANS LES ALUMINIURES DE NIOBIUM

-000-

VI-1. INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons donné les valeurs des épaisseurs des couches d'aluminiures de niobium formées, à la surface de plaquettes de niobium, à diverses températures et pour des durées de traitement différentes par deux procédés : trempage et cémentation.

La fonction de ces revêtements est de protéger le niobium, à haute température, des atmosphères oxydantes. Or, à ces températures, la diffusion est importante et il y a, indépendamment des effets de l'oxydation, variation des épaisseurs des couches d'aluminiures. Nous avons donc réalisé des recuits sous argon de plaques revêtues pour étudier l'évolution des couches d'aluminiures à haute température.

A partir des relations entre l'épaisseur des couches, la température et la durée du traitement, obtenues à l'aide de l'ensemble de ces résultats, il est possible de calculer les paramètres caractérisant la diffusion en volume dans les différents aluminiures.

VI-2. PARAMETRES CINETIQUES DE CROISSANCE DES COUCHES D'ALUMINIURES

VI.2.1. Cinétique de croissance des couches pendant le trempage et la cémentation en régime diffusionnel à 1000, 1100 et 1200°C

Les couches d'aluminiures obtenues par cémentation à 1000, 1100 et 1200°C et par trempage à 1200, 1250, 1300 et 1400°C croissent par un mécanisme de diffusion en volume selon une loi parabolique en fonction du temps.

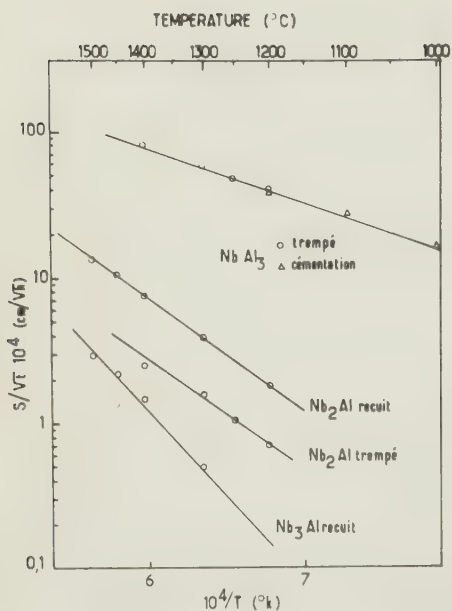


FIG. VI-1

Valeur du rapport $S/\sqrt{t}$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour différents modes d'obtention des composés (cimentation, trempage, recuit)

VI.2.2. Cinétique de croissance des aluminures Nb_2Al et Nb_3Al en l'absence d'aluminium

Des couples solides $Nb/NbAl_3$ ont subi des recuits sous argon à 1200, 1300, 1400, 1450 et 1500°C. Le détail et les résultats de ces recuits sont donnés dans le tableau VI-1.

Ces couples sont constitués en fait par des plaquettes de niobium revêtues par trempage à 1250°C dans de l'aluminium liquide saturé en niobium. Dans ces conditions de réalisation des dépôts, il y a formation entre le niobium et la couche de $NbAl_3$ d'une fine couche de composé Nb_2Al (chapitre IV).

Sur la figure VI-1, les valeurs des rapports $S/\sqrt{t}$ des épaisseurs S des couches à la racine carrée de la durée du traitement correspondante sont reportées en fonction de l'inverse de la température absolue. Ils suivent une loi d'Arrhénius. L'ensemble des résultats obtenus peut donc être représenté par les deux relations :

$$\frac{S^2 (NbAl_3)}{t} = 11,7 \times 10^{-4} e^{-37000/RT} \quad (1)$$

$$\frac{S^2 (Nb_2Al)}{t} = 5 \times 10^{-2} e^{-72000/RT} \quad (2)$$

S est l'épaisseur de la couche en centimètres, t est la durée en secondes et T la température en degrés absolus, R la constante des gaz parfaits.

Rieck et Coll. [47] ont réalisé un recuit d'un couple solide de diffusion $Nb-Al$ à 630°C pendant 120 heures. Une couche de $NbAl_3$ de 5 microns d'épaisseur s'est formée. L'extrapolation de la relation (1) à 630°C donne une épaisseur de 8 microns pour un recuit de 120 heures. L'accord est très bon, compte-tenu de l'écart entre les températures auxquelles nous avons réalisé nos expériences et 630°C.

Tableau VI-1

Epaisseurs des couches de Nb₂Al et Nb₃Al formées par recuit de couples Nb/NbAl₃

Température °C	Durée h	Epaisseur Nb ₂ Al (microns)	Epaisseur Nb ₃ Al (microns)
1200	47	13	1
1200	125	20	1,5
1300	10	12	1
1300	27	20	2
1300	49	28	3,5
1400	5 h 15	18	3
1400	7 h 40	20	4
1400	8 h 20	21	4
1450	2 h 55	19	3
1450	7 h 10	28	6
1500	1	14	2,5
1500	1 h 30	18	3,5
1500	3 h 40	27	6

Au cours du recuit de ces couples (fig. VI-2), l'épaisseur de la couche de NbAl₃ diminue. Une couche de Nb₃Al, le troisième composé stable du diagramme d'équilibre, apparaît.



FIG. VI-2 : Couple Nb/NbAl₃ recuit 7 heures 10 à 1450°C
(600 x)

Les mesures des épaisseurs de Nb_2Al et Nb_3Al obtenues pour différentes durées de recuits sont reportées dans le tableau VI-1 et sur les figures VI-3 et 4. La loi de croissance des épaisseurs de ces couches est parabolique en fonction du temps.

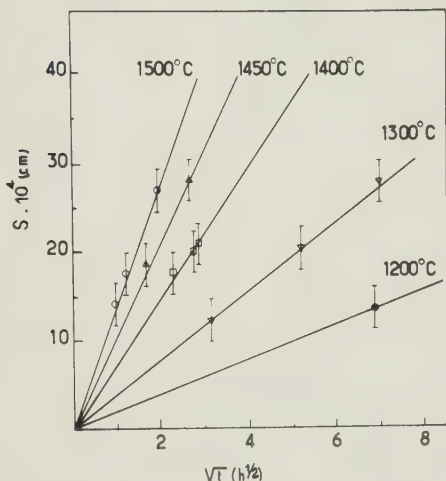


FIG. VI-3 : Epaisseur de la couche de Nb_2Al obtenue lors de recuits de couples $Nb/NbAl_3$ à différentes températures en fonction de la racine carrée de la durée du recuit

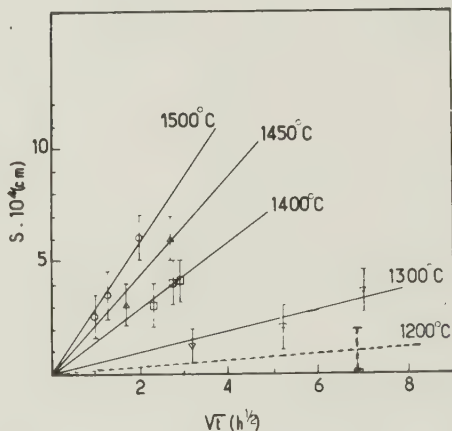


FIG. VI-4 : Epaisseur de la couche de Nb_3Al obtenue lors de recuits de couples $Nb/NbAl_3$ à différentes températures en fonction de la racine carrée de la durée du recuit

Sur la figure VI-1, les valeurs des rapports $S/\sqrt{t}$ des épaisseurs de la couche à la racine carrée de la durée du recuit correspondant sont reportées en fonction de l'inverse de la température absolue. Ils suivent une loi d'Arrhénius.

L'ensemble des résultats est représenté par les formules :

$$\frac{S^2 Nb_2Al}{t} = 0,33 \cdot e^{-72000/RT} \quad (3)$$

$$\frac{S^2 Nb_3Al}{t} = 845 \cdot e^{-110000/RT} \quad (4)$$

La formule (4) n'est qu'approximative car les épaisseurs des couches de Nb_3Al sont petites et la précision obtenue faible.

La vitesse de croissance de Nb_2Al dans les couples $Nb/NbAl_3$ est deux fois et demie plus grande que celle observée aux mêmes températures au cours des expériences de trempage. L'interprétation de ce fait sera donnée dans le paragraphe suivant.

Rieck et Coll. [47] ont déterminé à 1200°C le rapport $\frac{S^2 Nb_2Al}{t} = 1,25 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. La formule (3), à la même température, donne $\frac{S^2 Nb_2Al}{t} = 0,83 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. L'accord est

satisfaisant car les couches de Nb_2Al , assez fines à 1200°C , ne permettent pas une grande précision.

VI-3. CALCUL DES PARAMETRES DE DIFFUSION DANS LES COUCHES D'ALUMINIURES

Lors du recuit d'un couple de 2 métaux A et B, couple pouvant être constitué :

- a) de 2 phases solides soudées A/B,
- b) d'une phase solide A et d'une phase liquide B,
- c) d'une phase solide A et d'une phase gazeuse B, il se forme une ou plusieurs phases intermédiaires constituées par les phases ou composés intermétalliques du diagramme d'équilibre du système AB.

Lorsque les vitesses de croissance de ces couches planes intermédiaires (fig. VI-5) suivent une loi parabolique en fonction du temps, elles sont contrôlées par les vitesses de diffusion des éléments A et B à travers ces couches.

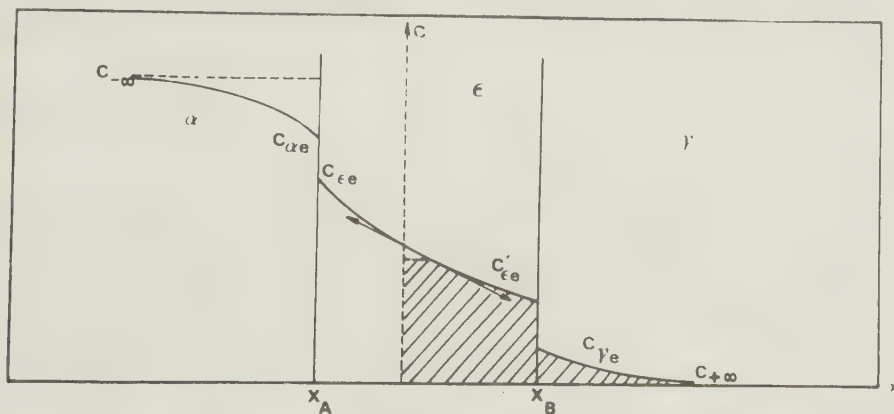


FIG. VI-5

Schéma d'un couple de diffusion avec apparition d'une couche intermétallique

Comme les réactions d'interface sont très rapides, puisque la croissance de chaque couche est parabolique, les concentrations des deux constituants aux limites de chacune des phases sont constantes et égales aux concentrations d'équilibre du diagramme à la température du traitement. La connaissance du profil de concentration de l'un des éléments, le long d'une section du couple parallèle à la direction de la diffusion, permet de déterminer la valeur du coefficient d'interdiffusion dans chaque phase et à toute concentration. Jost [48] a en effet montré

qu'il est possible d'utiliser l'analyse de Boltzmann-Matano même s'il y a, dans la zone de diffusion, un nombre fini de discontinuités de la concentration.

L'analyse de Boltzmann-Matano conduit à l'expression du coefficient de diffusion :

$$D = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{C_{-\infty}}^C x dC}{dC/dx} \quad (5)$$

où comme le montre la figure VI-5, l'aire hachurée fournit la valeur de l'intégrale et la tangente au point C fournit la valeur de la pente, t est la durée du recuit. L'axe vertical délimitant l'aire hachurée, appelé plan de Matano, est déterminé par la relation :

$$\int_{C_{-\infty}}^{C_{+\infty}} x dC = 0$$

L'utilisation de la méthode de Matano est impossible si les couches intermédiaires du couple ont une épaisseur trop faible pour qu'il soit possible de déterminer avec suffisamment de précision les pentes du profil de concentration en chaque point. Dans ce cas, en admettant que dans chaque couche, le coefficient de diffusion est constant (indépendant de la concentration) des expressions analytiques permettent de calculer les valeurs des coefficients de diffusion dans chaque phase à partir des valeurs des rapports $S/\sqrt{t}$ de chaque phase.

L'utilisation soit de la méthode de Matano, soit des expressions analytiques est impossible si les composés intermétalliques du système présentent un domaine de solubilité si faible qu'il est impossible de mesurer la valeur du gradient de concentration d'un élément dans ce composé.

En fait, l'existence d'un domaine de solubilité très faible n'est pas incompatible avec un mécanisme de croissance par diffusion. L'interprétation correcte de la diffusion dans un composé défini où le gradient maximum de concentration est très faible doit partir du résultat que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de potentiel chimique et non au gradient de concentration comme le montre la figure V-6 où est représentée la variation d'énergie libre à une température donnée d'un système binaire présentant un composé défini. Le gradient de potentiel chimique de l'élément 1, représenté par le segment AB, peut être très grand dans le composé défini alors que le gradient de composition est très faible.

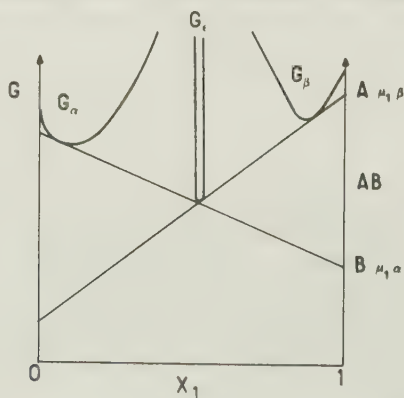


FIG. VI-6 : Schéma représentant les énergies libres de chaque phase dans un système comprenant un composé intermétallique

En l'absence de données thermodynamiques, la seule grandeur qu'il est possible de déterminer à partir de la loi de croissance d'une couche d'un tel composé est le produit ($D \Delta C$) du coefficient de diffusion par la valeur du domaine de solubilité.

Rappelons que dans le système Nb-Al, il peut se former trois composés intermétalliques :

- NbAl_3 , composé présentant un domaine d'existence faible dont la valeur est peu précise (cf. chapitre I). Nous évaluerons donc dans la suite le produit $(D \Delta C)_{\text{NbAl}_3}$,

- Nb_2Al , phase présentant un domaine d'existence de 5 à 7 % atomique entre 1000 et 1400°C,

- Nb_3Al , phase présentant un domaine d'existence de 4 % atomique entre 1000 et 1400°C.

VI.3.1. Calcul des paramètres de diffusion dans les différentes phases (coefficients de diffusion supposés constants)

Le flux de diffusion de chaque constituant dans chaque phase est donné par la première loi de Fick :

$$\Phi = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6)$$

Le flux de transfert de chaque constituant à travers une interface a pour expression :

$$\psi = \Phi_\alpha - C_{\alpha e} v = \Phi_\beta - C_{\beta e} v \quad (7)$$

où $C_{i e}$ est la concentration à l'interface du constituant considéré dans la phase α ou β et v la vitesse de déplacement de cet interface.

A l'interface x_A par exemple (fig. VI-5), on a :

$$(\Phi_\alpha)_{x_A} - C_{\alpha e} v = (\Phi_\epsilon)_{x_A} - C_{\epsilon e} v \quad (7 \text{ bis})$$

Soit

$$v = \frac{D_\epsilon \left(\frac{\partial C_\epsilon}{\partial x} \right)_{x_A} - D_\alpha \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial x} \right)_{x_A}}{C_{\alpha e} - C_{\epsilon e}} \quad (8)$$

où $\left(\frac{\partial C_\epsilon}{\partial x} \right)_{x_A}$ et $\left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial x} \right)_{x_A}$ sont respectivement les pentes des courbes de pénétration dans chacune des phases de part et d'autre de l'interface, si bien que la vitesse de croissance d'une couche ϵ est reliée aux paramètres de diffusion dans la phase ϵ et dans les deux phases adjacentes α et γ par :

$$v_\epsilon = \frac{dS_\epsilon}{dt} = \frac{D_\epsilon \left(\frac{\partial C_\epsilon}{\partial x} \right)_{x_A} - D_\alpha \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial x} \right)_{x_A}}{C_{\alpha e} - C_{\epsilon e}} - \frac{D_\gamma \left(\frac{\partial C_\gamma}{\partial x} \right)_{x_B} - D_\epsilon \left(\frac{\partial C_\epsilon}{\partial x} \right)_{x_B}}{C'_{\epsilon e} - C_{\gamma e}} \quad (9)$$

Si, de plus, nous admettons que les gradients de concentration sont linéaires dans chaque phase intermédiaire, l'expression (9) de la vitesse de croissance d'une phase intermédiaire peut être directement utilisée.

L'hypothèse des gradients linéaires permet d'écrire :

$$D_{\epsilon} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x_A} = D_{\epsilon} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x_B} = D_{\epsilon} \frac{\Delta C_{\epsilon}}{S_{\epsilon}}$$

où $\Delta C_{\epsilon} = C_{\epsilon e} - C'_{\epsilon e}$ (Fig. VI-5)

et où S_{ϵ} représente l'épaisseur de la phase ϵ .

Une simplification supplémentaire peut être introduite : les gradients de concentration dans les phases terminales aluminium liquide saturé en niobium, et niobium peuvent être considérés comme faibles.

L'équation (9) a donc été appliquée à chaque couche de composé dans chacun des cas expérimentaux. Les notations utilisées sont les suivantes (fig. VI-7) :

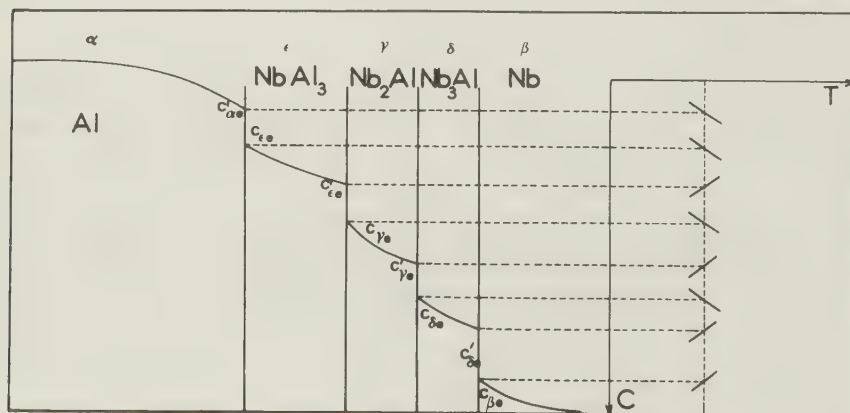


FIG. VI-7

Schéma d'un couple de diffusion Nb/Al avec apparition des trois composés intermétalliques $NbAl_3$, Nb_2Al , Nb_3Al

ϵ désigne la phase NbAl_3

γ désigne la phase Nb_2Al ,

δ désigne la phase Nb_3Al ,

α désigne la phase aluminium saturé en niobium,

β désigne la phase niobium saturé en aluminium,

C_φ concentration en aluminium dans la phase φ ,

ΔC_φ domaine de concentration du composé φ ,

$C_{\varphi e}$ concentration en aluminium dans la phase φ saturée en aluminium,

$C'_{\varphi e}$ concentration en aluminium dans la phase φ saturée en niobium,

$$\lambda_\varphi = \frac{S_\varphi}{\sqrt{t}} \quad \text{rapport de l'épaisseur d'une couche de phase } \varphi \text{ sur la racine carrée de la durée de traitement correspondante.}$$

Pour les valeurs numériques des concentrations, nous avons utilisé le diagramme de Lundin et Yamamoto [10]. Ces valeurs sont reportées dans le tableau VI-2.

1) Au cours des trempages à 1400°C , il y a croissance simultanée des trois couches de NbAl_3 , Nb_2Al , Nb_3Al . L'application de l'équation (9) donne alors le système des 3 équations :

$$\frac{\lambda_\epsilon}{2} = \frac{(D\Delta C)_\epsilon}{\lambda_\epsilon} \frac{C_{\gamma e} - C'_{ae}}{(C'_{\epsilon e} - C_{\gamma e})(C'_{\epsilon e} - C'_{ae})} - \frac{D_\gamma}{C'_{\epsilon e} - C_{\gamma e}} \frac{\Delta C_\gamma}{\lambda_\gamma} \quad (10)$$

Soit

$$\frac{\lambda_\epsilon}{2} = \frac{A}{\lambda_\epsilon} - \frac{B}{\lambda_\gamma}$$

$$\frac{\lambda_\gamma}{2} = D_\gamma \frac{\Delta C_\gamma}{\lambda_\gamma} \frac{C_{\delta e} - C'_{\epsilon e} + \Delta C_\gamma}{(C_{\gamma e} - C'_{\epsilon e})(C'_{\gamma e} - C_{\delta e})} - \frac{(D\Delta C)_\epsilon}{(C'_{\epsilon e} - C_{\gamma e})\lambda_\epsilon} - \frac{D_\delta}{C'_{\gamma e} - C_{\delta e}} \frac{\Delta C_\delta}{\lambda_\delta} \quad (11)$$

Soit

$$\frac{\lambda_\gamma}{2} = \frac{C}{\lambda_\gamma} - \frac{D}{\lambda_\epsilon} - \frac{E}{\lambda_\delta}$$

$$\frac{\lambda_\delta}{2} = D_\delta \frac{\Delta C_\delta}{\lambda_\delta} \frac{C_{\beta e} - C'_{\delta e} + \Delta C_\delta}{(C_{\delta e} - C'_{\gamma e})(C'_{\delta e} - C_{\beta e})} - \frac{D_\gamma}{C_{\gamma e} - C'_{\delta e}} \frac{\Delta C_\gamma}{\lambda_\gamma} \quad (12)$$

Soit

$$\frac{\lambda_\delta}{2} = \frac{F}{\lambda_\delta} - \frac{G}{\lambda_\gamma}$$

Comme les valeurs de λ_ϵ , λ_γ , λ_δ sont connues ainsi que les différentes concentrations d'équilibre, ΔC_γ et ΔC_δ , ces équations permettent de calculer D_γ , D_δ et $(D\Delta C)_\epsilon$.

2) Pour les trempages à 1200, 1250 et 1300°C, la vitesse de croissance de la couche de Nb_3Al est très faible. Elle est donc négligeable dans les calculs et les équations (10) et (11) deviennent :

$$\frac{\lambda_\epsilon}{2} = \frac{A}{\lambda_\epsilon} - \frac{B}{\lambda_\gamma} \quad (10')$$

$$\frac{\lambda_\gamma}{2} = \frac{C}{\lambda_\gamma} - \frac{D}{\lambda_\epsilon} \quad (11')$$

Dans ce cas, les valeurs de $(D\Delta C)_\epsilon$ et D_γ peuvent donc être obtenues.

3) Lors des recuits à haute température de couples $Nb/NbAl_3$, les épaisseurs des couches de Nb_2Al et Nb_3Al croissent tandis que l'épaisseur de la couche $NbAl_3$ décroît. Pour cette dernière phase, la diffusion se fait très rapidement. Par conséquent, il est légitime de supposer que dans ces expériences $(D\Delta C)_{NbAl_3} = 0$.

Les équations (11) et (12) deviennent alors :

$$\frac{\lambda_\gamma}{2} = \frac{C}{\lambda_\gamma} - \frac{E}{\lambda_\delta} \quad (11'')$$

$$\frac{\lambda_\delta}{2} = \frac{F}{\lambda_\delta} - \frac{G}{\lambda_\gamma} \quad (12'')$$

Ces équations permettent de calculer les coefficients de diffusion dans Nb_2Al et Nb_3Al .

La comparaison des équations (11') et (11'') permet de comprendre que dans le cas des recuits des couples solides $Nb/NbAl_3$, la vitesse de croissance du composé Nb_2Al est plus grande que dans le cas des trempages en présence d'aluminium. En effet, dans (11'') le terme qui tient compte de l'influence de la croissance de $NbAl_3$, soit D/λ_ϵ , sur la croissance de Nb_2Al est nul. Ce terme qui tient compte de l'influence de la croissance de Nb_3Al , soit E/λ_δ , est très inférieur à D/λ_ϵ . La vitesse de croissance de Nb_2Al est donc supérieure dans les recuits de couples solides $Nb/NbAl_3$.

4) Dans le cas des expériences réalisées à 1000 et 1100°C, on peut négliger la croissance du composé Nb_2Al . L'équation (10) devient alors :

$$\frac{\lambda_\epsilon}{2} = \frac{A}{\lambda_\epsilon} \quad (10''')$$

La valeur du produit $(D\Delta C)_\epsilon$ peut donc être obtenue à ces températures.

Les valeurs de $(D\Delta C)_{NbAl_3}$, D_{Nb_2Al} et D_{Nb_3Al} obtenues à partir de ces expressions aux différentes températures étudiées sont reportées dans le tableau VI-3. L'accord entre les coefficients calculés pour des conditions d'expériences différentes est très bon. Les coefficients obtenus suivent bien une loi d'Arrhénius en fonction de la température (fig. VI-8).

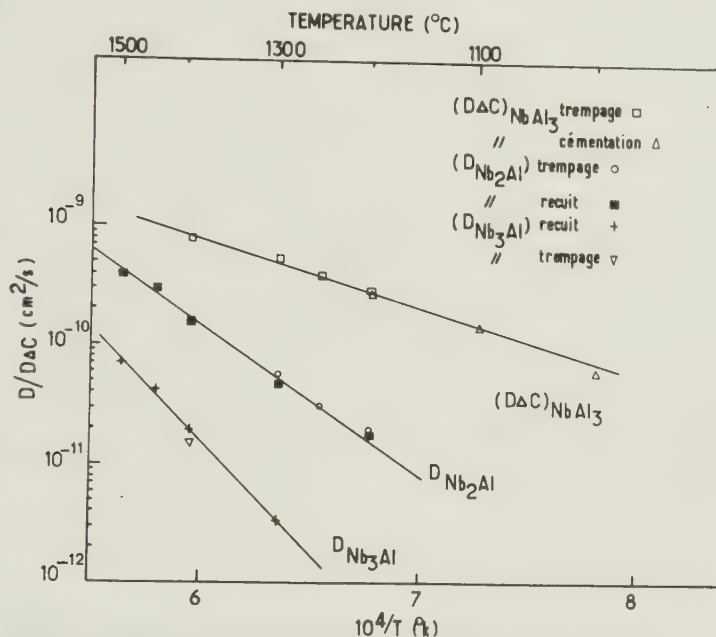


FIG. VI-8 : Coefficients de diffusion dans les différents composés intermétalliques niobium-aluminium en fonction de l'inverse de la température absolue

Les énergies d'activation ont été calculées pour les coefficients $(D\Delta C)_{NbAl_3}$, D_{Nb_2Al} et D_{Nb_3Al} :

$$(D\Delta C)_{NbAl_3} = 2 \times 10^{-6} e^{-26000/RT} \text{ cm}^2/\text{s} \times \text{titre molaire}$$

$$D_{Nb_2Al} = 4,5 \times 10^{-3} e^{-57000/RT} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{Nb_3Al} = 2,4 e^{-86000/RT} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Ces énergies d'activation sont très sensiblement différentes de celles des lois de croissance (cf. Equations 1, 2, 3 et 4).

VI.3.2. Détermination des coefficients de diffusion par la méthode de Matano

Dans les calculs précédents, il a été admis que les gradients de concentration dans les couches de composé défini étaient linéaires et les coefficients de diffusion constants. Si la courbe donnant la variation de la concentration de l'un des deux éléments dans les couches de composé défini a été obtenue, il est possible d'utiliser l'analyse de Boltzmann-Matano même s'il y a, dans la zone de diffusion, un nombre fini de discontinuités de la concentration. On peut ainsi déterminer les coefficients d'interdiffusion sans faire l'hypothèse qu'ils sont constants. Des analyses ponctuelles ont été effectuées à l'aide de la microsonde de Castaing. L'aluminium et le niobium ont été dosés. Les corrections d'absorption et de fluorescence ont été appliquées aux valeurs brutes trouvées pour chacun des constituants. Il y a accord satisfaisant entre les concentrations ainsi déterminées en aluminium et en niobium. La méthode de Matano n'est pas applicable pour obtenir la valeur du coefficient de diffusion dans la couche de NbAl_3 car la précision obtenue dans la détermination du profil de concentration n'est pas suffisante (cf. Chapitre I). Une bonne précision dans les mesures de concentration a été atteinte pour les couches de Nb_2Al formées à 1450 et 1500°C (fig. I-2 et I-3) ; la méthode de Matano a donc été appliquée au calcul du coefficient d'interdiffusion dans Nb_2Al à 1450 et 1500°C. La durée de recuit des échantillons analysés est suffisante pour négliger la couche de Nb_2Al formée lors de la préparation du couple qui a donc été considéré comme un couple Nb-NbAl₃. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure VI-9. Les valeurs extrêmes de $D_{\text{Nb}_2\text{Al}}$ encadrent la valeur obtenue en supposant le coefficient de diffusion constant et les gradients de concentration linéaires.

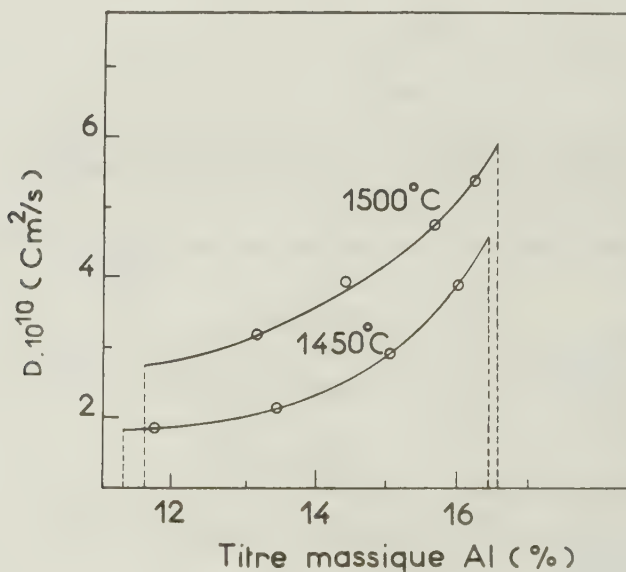


FIG. VI-9 : Coefficients de diffusion dans Nb_2Al à 1450 et 1500°C en fonction de la concentration en aluminium

VI-4. MECANISMES DE DIFFUSION DANS LES ALUMINIURES DE NIOBIUM

Dans un composé intermétallique, la croissance peut être contrôlée par la diffusion de l'un des deux éléments ou par les deux simultanément. Une expérience du type "Kirkendall" permet de déterminer le mécanisme de la croissance. Une telle expérience a été réalisée en utilisant une plaque de niobium sur laquelle des particules d'alumine ont été projetées au chalumeau à arc, ces particules jouant le rôle de repères Kirkendall. Après la formation d'une couche de NbAl_3 par trempage, les repères d'alumine se retrouvent à la surface externe du composé NbAl_3 . Ceci montre que la croissance est contrôlée par la diffusion des atomes d'aluminium à travers la couche de NbAl_3 . En effet, si la croissance était contrôlée par la diffusion des atomes de niobium, les repères se retrouveraient à l'interface Nb/NbAl_3 . Les expériences de double cémentation confirment également ce fait : des plaquettes de niobium sont traitées par cémentation activée à 1100°C . Les couches obtenues sont donc formées de grains de taille assez importante. Ces plaquettes sont ensuite traitées à nouveau à 1000 ou 900°C . Après ce traitement (fig. VI-10), deux sous-couches sont visibles dans le revêtement.

- Une sous-couche externe qui correspond exactement à la couche observée après le premier traitement,

- une sous-couche interne à grains nettement plus fins que ceux de la couche externe qui correspond donc au composé formé par diffusion des atomes d'aluminium au cours du deuxième traitement.

Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus pour les composés ZrAl_3 et NiAl_3 , très voisins de NbAl_3 par la faiblesse de leur domaine de solubilité et de leur structure cristalline. Janssen et Rieck. [49] ont montré que dans le composé NiAl_3



FIG. VI-10 : Echantillon traité par double cémentation

1er traitement : 2 heures à 1100°C

2ème traitement: 16 heures à 900°C

Lumière polarisée (370 x)

la croissance est contrôlée par la diffusion de l'aluminium et il en est de même pour le composé $ZrAl_3$ d'après l'étude de Kidson et Miller [50].

D'autre part, l'énergie d'activation obtenue du produit $(DAC)_{NbAl_3}$ vaut 26 kilocalories; comme le terme ΔC_{NbAl_3} varie peu dans le domaine de température considéré (1100-1400°C), c'est donc la valeur de l'énergie d'activation du coefficient de diffusion. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs des énergies d'activation du rapport

$$\frac{S^2}{t} = A e^{-Q/RT}$$

(S : épaisseur de la couche, t : durée de recuit).

pour les composés de structure voisine comme $NiAl_3$ et $ZrAl_3$. Ainsi, Brossa et Coll. [51] ont obtenu 26 kilocalories* comme valeur de Q pour la croissance par diffusion de $ZrAl_3$ et Janssen et Rieck 20 à 25 kilocalories pour la croissance de $NiAl_3$. Comme les limites de solubilité des phases qui encadrent $NiAl_3$ et $ZrAl_3$ sur le diagramme d'équilibre varient peu dans le domaine de température étudié par les auteurs, cela signifie que ces valeurs d'énergie d'activation sont également celles du produit DAC. Ces résultats sont donc très voisins de celui de cette étude**.

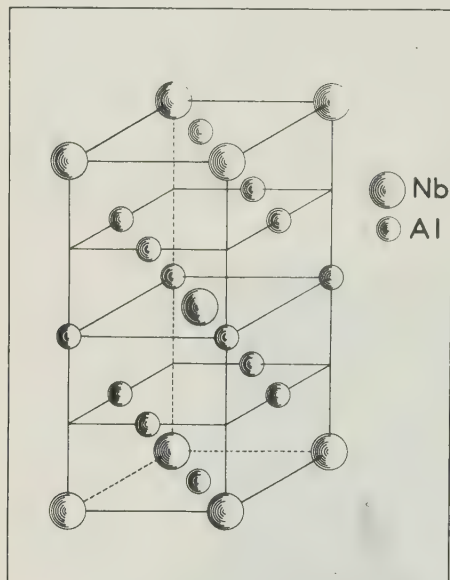


FIG. VI-11

Schéma du réseau atomique du composé $NbAl_3$ (DO_{22})

Le modèle que proposent Kidson et Miller pour la diffusion dans $ZrAl_3$ est donc applicable aux deux autres composés. La diffusion se fait par échange lacune atome d'aluminium. En effet, comme le montre la figure VI-11, dans $NbAl_3$, tous les atomes proches voisins d'un atome de niobium sont des atomes d'aluminium tandis qu'un atome d'aluminium est entouré de 9 atomes d'aluminium et de 4 atomes de niobium. Il en résulte que la diffusion d'un atome de niobium d'un site niobium vers un autre site niobium nécessite en fait deux sauts consécutifs de part et d'autre d'un site d'aluminium alors que la diffusion de l'aluminium peut se faire par saut d'un atome dans une lacune occupant un site voisin du réseau aluminium.

L'addition de tiers éléments au niobium n'affecte pas la vitesse de croissance de la couche de $NbAl_3$. Dans ce composé, les éléments étudiés (Ti, Zr, V, W, Mo) se substituant aux atomes de niobium ne diffusent pas.

En ce qui concerne le mécanisme de diffusion dans Nb_2Al , l'addition de tiers éléments au niobium augmente la vitesse de croissance des couches de ce composé à l'exception toutefois de l'alliage à 15 % de tungstène.

* Cette valeur semble plus correcte que celle de 92 kilocalories donnée par Kidson et Miller [50]

** La valeur de 26 kilocalories est beaucoup plus forte que celle obtenue par Arjany et coll. [13] qui est de 6700 calories pour le coefficient de diffusion dans $NbAl_3$ dans l'intervalle de température 1000-1200°C.

Or la détermination des coefficients d'autodiffusion du niobium dans les alliages binaires de niobium contenant du titane, zirconium, molybdène, tungstène [52], [53], [54], a montré qu'aux concentrations étudiées, le coefficient d'autodiffusion du niobium est augmenté sauf pour alliages Nb 15 W. Cette observation permet d'émettre l'hypothèse que dans le composé Nb_2Al la diffusion des atomes de niobium est importante. La valeur de l'énergie d'activation du coefficient de diffusion dans ce composé plus élevée que celle du coefficient de diffusion dans $NbAl_3$ confirme la validité de cette hypothèse.

Pour le mécanisme de croissance de Nb_3Al , nous pouvons constater que l'énergie d'activation du coefficient de diffusion dans ce composé, 86 kilocalories, est très voisine de l'énergie d'autodiffusion du niobium qui est de 92 kilocalories [55].

VI-5. CONCLUSION

Nous avons pu, à partir des mesures des épaisseurs de couches obtenues à différentes températures, déterminer les valeurs des paramètres caractérisant la diffusion. Dans le cas du composé Nb_2Al , pour lequel la courbe concentration-distance a pu être tracée avec suffisamment de précision, la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration a été obtenue à 1450 et 1500°C.

Des expériences type Kirkendall, réalisées à l'aide de repères et des expériences de double cémentation, ont montré que ce sont les atomes d'aluminium qui diffusent seuls dans le composé $NbAl_3$.

L'étude de la croissance du composé Nb_2Al sur le niobium pur et sur les alliages de niobium permet de penser que dans ce composé, les atomes de niobium diffusent aussi. La même hypothèse peut être émise pour le composé Nb_3Al compte tenu du faible écart qui existe entre les énergies d'activation des coefficients de diffusion dans Nb_3Al et d'autodiffusion du niobium.

Tableau VI-2

*Concentrations d'équilibre (titre atomique) estimées
d'après le diagramme de Lundin et Yamamoto [10]*

Concentration	1100°C	1200°C	1250°C	1300°C	1400°C	1450°C	1500°C
Al saturé en Nb	-	0,92	0,905	0,89	0,865	-	-
NbAl ₃	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Nb ₂ Al saturé en Al	0,371	0,374	0,376	0,377	0,383	0,39	0,40
Nb ₂ Al saturé en Nb	0,317	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
Nb ₃ Al saturé en Al	0,219	0,22	0,22	0,224	0,23	0,235	0,24
Nb ₃ Al saturé en Nb	0,176	0,177	0,18	0,183	0,186	0,19	0,194
Nb saturé en Al	0,09	0,10	0,103	0,106	0,112	0,118	0,130

Tableau VI-3

*Coefficients de diffusion dans les composés du système niobium-aluminium calculés
d'après les résultats des différentes expériences*

(Les coefficients sont exprimés en $\text{cm}^2 / \text{s} \times 10^{10}$)

T°C	CAS 1	CAS 2		CAS 3		CAS 4
1000						$(D\Delta C)_{\text{NbAl}_3} = 0,6$
1100						$(D\Delta C)_{\text{NbAl}_3} = 1,5$
1200		$D_{\text{Nb}_2\text{Al}} = 0,19$	$(D\Delta C)_{\text{NbAl}_3} = 2,9$			
1250		$D_{\text{Nb}_2\text{Al}} = 0,30$	$(D\Delta C)_{\text{NbAl}_3} = 3,94$			
1300		$D_{\text{Nb}_2\text{Al}} = 0,53$	$(D\Delta C)_{\text{NbAl}_3} = 5,25$	$D_{\text{Nb}_2\text{Al}} = 0,47$	$D_{\text{Nb}_3\text{Al}} = 0,03$	
1400	$D_{\text{Nb}_3\text{Al}} = 0,14$ $D_{\text{NbAl}_3} = 7,8$ $D_{\text{Nb}_2\text{Al}} = 1,57$			$D_{\text{Nb}_2\text{Al}} = 1,55$	$D_{\text{Nb}_3\text{Al}} = 0,19$	
1450				$D_{\text{Nb}_2\text{Al}} = 2,9$	$D_{\text{Nb}_3\text{Al}} = 0,42$	
1500				$D_{\text{Nb}_2\text{Al}} = 3,8$	$D_{\text{Nb}_3\text{Al}} = 0,7$	

CONCLUSION

-000-

La présente étude consacrée aux mécanismes de formation des revêtements protecteurs à base d'aluminiums sur le niobium et ses alliages nous a permis de préciser les facteurs qui déterminent les structures et les cinétiques de croissance des couches d'aluminiums à la surface du niobium. Ces couches sont constituées essentiellement par le composé $NbAl_3$, de fines couches de Nb_2Al et Nb_3Al se développent parfois.

Pour former les revêtements, nous avons utilisé deux procédés : la cémentation activée et le trempage.

Des structures et des cinétiques de croissance différentes des couches ont été observées selon l'état structural du substrat, les additions faites au niobium ou au bain d'aluminium, le procédé de revêtement et la température de traitement. Néanmoins, nous avons montré que, dans tous les cas, les modes de relaxation des contraintes qui se développent lors de la croissance des couches conditionnent leurs structures et leurs cinétiques de croissance. L'intensité des contraintes dépend de la réactivité de l'aluminium et de la vitesse d'apport de ce métal à la surface du niobium. Elles peuvent être relâchées soit par déformation du substrat, soit par morcellement de la couche de composé. La capacité de déformation du substrat dépend de son état structural, des additions qui lui sont faites et de la température du traitement.

Dans le cas de la cémentation du niobium pur aux températures supérieures ou égales à $1000^{\circ}C$, la capacité de déformation du substrat dans les premiers instants du traitement est insuffisante pour absorber les contraintes de croissance qui provoquent alors le morcellement de la couche de $NbAl_3$ et, par conséquent, l'apparition d'une sous-couche à grains équiaxes. L'apport d'aluminium à la surface du niobium est ralenti par la présence de cette sous-couche ; par suite de ce ralentissement au bout d'un certain temps, qui décroît avec la température, la capacité de déformation du substrat devient suffisante pour absorber une part des contraintes, il n'y a plus alors morcellement du composé et une sous-couche à grains basaltiques apparaît. A ces températures, la cinétique de croissance du composé est contrôlée par la diffusion en volume de l'aluminium dans le composé $NbAl_3$.

Aux températures inférieures à $1000^{\circ}C$, les couches formées à la surface du niobium écroui sont constituées uniquement (sauf pour traitement de longue durée à $900^{\circ}C$) de grains équiaxes. En effet, dans la période initiale, se forme une couche d'aluminium qui se morcelle et qui possède un grand nombre de défauts, la croissance de la couche se poursuit donc de façon très irrégulière et aucune couche adhérente ne se forme. Sur le niobium recristallisé, les phénomènes sont plus complexes : comme la capacité de déformation du substrat est importante au début du traitement, la couche ne se morcelle pas mais la déformation du substrat entraîne son écrouissage,

au bout d'un certain temps le substrat ne peut plus se déformer et il y a morcellement de la couche. Toutefois, ce morcellement est hétérogène si bien que des structures différentes sont observées sur un même échantillon : couches à grains en aiguilles, couches à grains équiaxes, ou même couches formées d'une sous-couche à grains équiaxes et d'une sous-couche à grains en aiguilles. La cinétique à ces températures n'est plus contrôlée par la diffusion en volume.

Les expériences réalisées avec des plaquettes de niobium allié ont confirmé l'influence de la capacité de déformation du substrat puisque selon la valeur de la microdureté de l'alliage traité, les structures qui apparaissent sont différentes. Pour les alliages peu durs, niobium à 3 % de titane par exemple, les structures et la cinétique de croissance des couches sont voisines de celles obtenues aux mêmes températures sur le niobium pur. Pour les alliages les plus durs, niobium à 15 % de tungstène par exemple, les structures formées à 1000 et 1100°C sont voisines de celles obtenues à plus basse température sur le niobium pur ; en outre la cinétique de croissance des couches est nettement supérieure à celle qui serait contrôlée par la diffusion en volume.

Dans le cas du trempage de niobium dans l'aluminium, par suite de la possibilité qu'ont les grains de NbAl_3 d'une couche morcelée de migrer dans le bain, on observe l'existence d'une température critique de 1200°C. Au-dessous de cette température, la capacité de déformation du substrat est insuffisante pour absorber les contraintes de croissance et il y a morcellement de la couche de NbAl_3 dont les grains migrent dans le bain en formant une zone biphasée. La vitesse d'apport d'aluminium à la surface du niobium ne se ralentit donc pas et par conséquent le morcellement de la couche se poursuit jusqu'à ce que la plaquette de niobium soit totalement consommée. Au-dessus de la température critique, lors du trempage de niobium recristallisé, les contraintes peuvent être absorbées par le substrat dès le début du traitement et la couche d'aluminure ne se morcelle pas. Il se forme alors un revêtement adhérent dont la vitesse de croissance est contrôlée par la diffusion. Lors du trempage de niobium écroui, ce n'est qu'après sa restauration, d'ailleurs rapide au-dessus de 1200°C, que les structures des couches deviennent identiques à celles obtenues sur du niobium recristallisé.

Les additions de chrome, titane et molybdène au bain, qui augmentent la réactivité du liquide et (ou) diminuent la tension interfaciale NbAl_3 solide-bain liquide, favorisent le morcellement de la couche et sa dislocation et par conséquent, élèvent la température critique. L'addition de silicium augmentant, elle, la valeur de l'énergie interfaciale NbAl_3 solide-bain liquide, provoque l'apparition du phénomène de coalescence des grains de NbAl_3 détachés du substrat.

Les additions au niobium provoquent une élévation de la température critique quand elles durcissent ce métal. Nous avons en effet constaté qu'il existe une relation entre la température critique d'un alliage et sa microdureté : plus l'alliage est dur, plus sa température critique est élevée. En outre, lors des trempages d'alliages réalisés à des températures légèrement inférieures à la température critique, on observe des phénomènes particuliers comme la coalescence des grains de NbAl_3 ou l'attaque ralentie de la plaquette qui ne se produisent pas dans le cas du trempage de niobium pur.

Cette étude nous a permis de calculer les valeurs des paramètres de la diffusion dans les aluminures et de préciser le mécanisme de la diffusion dans le composé NbAl_3 . Nous avons pu aussi, par une méthode statistique, évaluer à l'aide du microanalyseur à sonde électronique, le domaine d'existence de ce composé.

Les résultats de ce travail, et ceux des études menées conjointement au Laboratoire dans le cadre d'un contrat de la Délégation Générale pour la Recherche Scientifique et Technique, nous ont conduits à une meilleure compréhension des mécanismes de formation et de dégradation des revêtements protecteurs du niobium. Le contrôle de ces mécanismes, maintenant envisageable, devrait permettre d'obtenir une amélioration des performances des revêtements.

BIBLIOGRAPHIE

-o0o-

- (1) R. SYRE, *Agardograph 94 - Manuel sur les propriétés du niobium, molybdène, tantale, tungstène et leurs alliages - North Atlantic Treaty Organization - Advisory Group for Aerospace Research and Development*
- (2) R. SYRE, *Annales des Mines*, **822**, Oct.-Nov. 1966
- (3) C.A. KRIER, *D.M.I.C. - Report 162*, November 24, (1961)
- (4) W.A. GIBEAUT, E.S. BARTLETT, *D.M.I.C. - Report 195*, January 10, (1964)
- (5) R.M. BURNS, W.W. BRADLEY, *"Protective Coatings for Metals"*, Reinhold Publishing Corporation (1967)
- (6) R. STREIFF, *Deuxième thèse - Faculté des Sciences de Nancy*, Avril 1967
- (7) L. MAISEL, *Metal finishing*, December 1967, *ibid* January 1968
- (8) R.P. ELLIOTT, *"Constitution of binary alloys"*, McGraw-Hill Book Company, (1965)
- (9) F.A. SHUNK, *"Constitution of binary alloys"*, McGraw-Hill Book Company, (1969)
- (10) C.E. LUNDIN, A.S. YAMAMOTO, *Trans. AIME*, **236**, 863, June 1966
- (11) M.J. RICHARDS, *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurgie*, **4**, 265, Avril 1964
- (12) N.A. NEDUMOV, V.I. RABEZOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otn Tekhn. Nauk, Met. i Toplivo*, **4**, 68, (1961)
- (13) P.M. ARJANY, R.M. VOLKOVA, D.A. PROKOCHKIN, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otn Tekhn. Nauk, Met. i Toplivo*, **2**, 119, (1961)
- (14) W.B. PEARSON, *"Lattice spacings and structures of metals and alloys"*, Pergamon Press, (1967)
- (15) M.F. JUDKINS, I. SAMA, *Report S.C.N.C. 316*, Sylvania Corning Nuclear Corporation, September 1960, Contract AT. 30-1, Gen. 366
- (16) Mme Ch. BUCKLE, R. PICHOR, *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurgie*, **LXII**, 10, 767, (1965)
- (17) J. PHILIBERT, *Métaux et Corrosion*, **465**, **466**, **467**, (1964)
- (18) M.M. KORAN, M.M. SIRATA, *Izv. Akad. Nauk Byel SSSR, Ser. Fiz. Matem Nauk*, **2**, 43, (1965)

- (19) L. SAMA, B. BRODWIN, J. GRUBESSICH, D. LAWTHERS, S. PRICEMAN, *Report S.C.N.C. 318, Sylvania Corning Nuclear Corporation*, February 1961, Contract AT 30-1, Gen. 366
- (20) R.A. MEUSSNER, *Proc. 5th Navy Science Symp. Annapolis*, (1961)
- (21) N. PERLHEFTER, B. LUX, "Contribution à l'étude des couches protectrices pour le niobium à base de phases intermétalliques" - *Service de Documentation Scientifique et Technique de l'Armement*, n° B.S.T. 31, (1967)
- (22) C.S. WUKUSICK, *General Electric Co Report Aircraft Nuclear Propulsion Dept., Cincinnati*, March 27, (1961)-Contracts AT (11-1)-171 et AF 33(600)-38062
- (23) W.M.M. HUIJBREGTS, M.J. BRABERS, *Metallurgie*, VII, 2, 79, (1967)
- (24) P. GALMICHE, *Metal Forming*, March 1968
- (25) R. DUVAL, R. PICHOIR, B. ROQUES, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 5, 235, (1968)
- (26) J.F. HOLLOWAY, H.A. HAUSER, E.F. BRADLEY, *Refractory alloys session of the National Metal Congress, Chicago*, 1966
- (27) R. PICHOIR, *Communication privée*
- (28) P. ESCOFFIER, *Chimie Analytique*, Vol. 49, 4, 208, Avril 1967
- (29) N.C. COOK, *Scientific American*, 38, August 1969
- (30) J. MALDY, *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurgie*, LXII, 5, 1965
- (31) J. SARTELL, S. BENDELL, T. JOHNSTON, C. LI, *Trans. Am. Soc. Met.*, 50, 1047, (1958)
- (32) S. MROWEC, *Corrosion Science*, 7, 563, (1967)
- (33) R. MEUSSNER, C. BIRCHENALL, *Corrosion*, 13, 677, (1957)
- (34) R. DUVAL, *Communication privée*
- (35) R.T. BEGLEY et al, "Development of niobium-base alloys" *W.A.D.C. Tech. Rep.* 57-344 (1961)
- (36) F.J. ANDERS, J.R., "Metallurgy of columbium and its alloys" in "Refractory metals and alloys" *Metallurgical Society Conferences* - Vol. 11, Edited by M. Semchysen and J.J. Harwood - Interscience Publishers, (1961)
- (37) P.F. SHULENOK, "Vysokotemperaturnye pokrytrja Seminar po zharostojkim pokrytijam. Leningrad 1965" *Moskva - Leningrad Izdat Nauka*, 126, (1967)
- (38) J. MACKOWIAK, L.L. SHREIR, *Journal of the Less Common Metals*, 1, 456, (1959)

- (39) J. MACKOWIAK, L.L. SHREIR, *Journal of the Less Common Metals*, 15, 341, (1968)
- (40) B.C. ALLEN, *D.M.I.C. Review*, May, 2, (1969)
- (41) L. SAMA, B. REZNIK, *Electrochemical Technology*, 6, 3-4, 113, (1968)
- (42) R. WARREN, *Journal of Materials Science*, 3, 471, (1968)
- (43) T.J. WHALEN, M. HUMENICK, *Trans. AIME*, 218, 401, (1960)
- (44) S. SARIAN, H.W. WEART, *Trans. AIME*, 233, 1990, (1965)
- (45) C. HERRING, "Structure and properties of solid surfaces" - University of Chicago Press, (1953)
- (46) P. KOFSTAD, S. ESPEVIK, *Journal of the Less Common Metals*, 12, 117, (1967)
- (47) G.D. RIECK, G.F. BASTIN, F.J.J. VAN LOO, paper presented at the 6th International plansee seminar Reutte/Tyrol, Austria. June 1968
- (48) W. JOST, "Diffusion in solids, liquids, gases" - Academic Press, Inc. (1960)
- (49) M. P. JANSSEN, G.D. RIECK, *Trans. AIME*, Vol. 239, 1372, (1967)
- (50) G.V. KIDSON, G.D. MILLER, *Journal of Nuclear Materials*, 1, 12, 61, (1964)
- (51) F. BROSSA, A. HUBAUX, D. QUATAERT, H.W. SCHLEICHER, *Mémoires Scientifiques Rev. Metallurgie LXIII*, 1, (1966)
- (52) V.D. LYUBIMOV, P.V. GEL'D, G.P. SHVEYKIN, E. Ya VEL'MOZHNYI, *Izvestiya Akademii Nauk S.S.S.R. Metallurgiya*, n° 4, 132, (1966)
- (53) P.V. GEL'D, E. Ya VEL'MOZHNYI, V.D. LYUBIMOV, G.P. SHVEYKIN, *Izvestiya Vyshtykh Utchenykh Zavedenií . Tsvetnaya Metallurgiya*, n° 2, 135, (1966)
- (54) V.D. LYUBIMOV, P.V. GEL'D, G.P. SHVEYKIN, Yu. A. SUTNIA, *Russian Metallurgy*, n° 2, 40, (1967)
- (55) T.S. LUNDY, F.R. WINSLOW, R.E. PAWELL, C.J. McHARGUE, *Trans. AIME*, Vol. 233, 1533, (1965)

Nom de l'Etudiant : SLAMA Georges

Nature de la thèse : DOCTORAT-ES-SCIENCES APPLIQUEES

Titre de la thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MECANISMES DE FORMATION
ET DES STRUCTURES DES REVETEMENTS D'ALUMINIURES SUR
LES ALLIAGES DE NIOBIUM

Vu, Approuvé
et Permis d'Imprimer

Nancy, le 7 Octobre 1969

Le Doyen,



J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé à des
fins particulières et ne peut en
aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 3 Octobre 1969
au Service de Reproduction de l'Ecole des Mines
Parc de Saurupt - 54 NANCY

Dépôt légal n° 2 - Faculté des Sciences Editeur

4ème Trimestre 1969

